



UNIVERSIDAD DE SEVILLA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA, MOLECULAR Y NUCLEAR

Caracterización no-destruktiva de joyas arqueológicas de oro mediante Micro Fluorescencia de Rayos X

Tesis doctoral presentada por
Simona Scrivano
dentro del Programa de Doctorado Física Nuclear Aplicada

Dirigida por
Dr. Miguel Ángel Respaldiza Galisteo
Dr. Inés Ortega Feliu
Dr. Blanca Gomez Tubio

Sevilla, 2015



UNIVERSITY OF SEVILLE
DEPARTMENT OF ATOMIC, MOLECULAR AND NUCLEAR PHYSICS

Non-destructive characterization of archaeological gold jewels by Micro X-Ray Fluorescence

PhD Thesis by
Simona Scrivano
for the doctoral program of Applied Nuclear Physics

Supervisors
Dr. Miguel Ángel Respaldiza Galisteo
Dr. Inés Ortega Feliu
Dr. Blanca Gomez Tubio

Seville, 2015

Índice general

Abstract	v
Introducción	1
1. Fluorescencia de rayos X	5
1.1. Fundamentos básicos	5
1.1.1. Fuentes de excitación	7
1.1.2. Producción de rayos X característicos	10
1.1.3. Atenuación de los rayos X en la materia	13
1.2. Tubo de rayos X microfocalizado	15
1.3. Policapilares	19
1.3.1. Fundamentos de la óptica policapilar	20
1.3.2. Aspectos generales de la óptica de focalización	22
1.3.3. Caracterización de los policapilares	23
1.4. Detección de rayos X	24
1.5. Procedimiento de cuantificación en micro-XRF	26
1.6. Técnicas microanalíticas complementarias	31
2. Equipos experimentales de XRF	35
2.1. Introducción	35
2.2. Dispositivo experimental compacto de XRF portátil	37
2.2.1. Descripción del equipo	37
2.2.2. Sistema de colimación del haz	40
2.2.3. Características del equipo	42
2.3. Dispositivo experimental del sistema de micro-XRF portátil	46

ÍNDICE GENERAL

2.3.1. Descripción del equipo	46
2.3.2. Caracterización del equipo micro-XRF	51
2.3.3. Límites de detección	63
3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad	67
3.1. Aspecto generales de las aleaciones de oro	70
3.1.1. Diagrama de fases	70
3.1.2. Microestructuras	74
3.2. Arqueología experimental	78
3.2.1. Aleaciones de oro	78
3.2.2. Reproducción de las soldaduras	79
3.2.3. Métodos de análisis	85
3.3. Resultados y discusión	87
3.3.1. Soldadura por difusión de sal de cobre	87
3.3.2. Soldadura por aleación	92
3.3.3. Soldadura autógena	96
3.3.4. Relación entre el tipo de soldadura y la temperatura de fusión	101
3.4. Reproducción y análisis de un pendiente de disco	104
4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de <i>El Carambolo</i>	109
4.1. La orfebrería tartésica	109
4.2. El contexto arqueológico del yacimiento de <i>El Carambolo</i>	113
4.3. El tesoro	114
4.3.1. Descripción de las joyas analizadas	117
4.4. Método de análisis	121
4.5. Resultados y discusión	122
4.5.1. Análisis de las aleaciones de oro	122
4.5.2. Caracterización de los elementos decorativos	125
4.5.3. Procesos de soldadura	128
4.5.4. Fases de construcción	131
5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas	137
5.1. La orfebrería Etrusca	137
5.2. Descripción de los objetos analizados	144
5.3. Método de análisis	151

ÍNDICE GENERAL

5.4. Resultados y discusión	152
5.4.1. Caracterización de las aleaciones del conjunto de joyas etruscas	152
5.4.2. Caracterización de los grupos de joyas	155
Conclusiones	181
Conclusions	187
Glosario	193
A. Resultados de las muestras experimentales de soldadura mediante micro-XRF	197
B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF	205
Bibliografía	231



Abstract

This manuscript collects the results obtained in the investigation carried out during the PhD studies about the non-destructive characterization of archaeological gold jewelry, developed mainly within the investigation project: Riqueza, valor y precio: el metal como referente en las sociedades mediterráneas (s. V a.C. - I d.C.), supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation.

Gold and gold artifacts are excellent objects for unraveling the secret of ancient times and its society from their ambivalent character as condensed wealth and that basis of power, but also as transcendental symbols of eternal life and beauty, also considering that the work of gold was one of the first metallurgical techniques performed by man.

This work arises in response to the need to understand and study the production techniques of pre-romans jewelries, starting from the systematic characterization of the different soldering methods used in the antiquity to produce these objects.

To reach this aim, a portable device of X-rays fluorescence was designed and developed. This system allows to analyze in situ micro-metric details of the archaeological jewelry by means of a micro-beam, for example, the soldering area of antiquity jewelries. The results obtained have demonstrated that using a focalization optics device, provides a high flux density of X-rays in the sample and a lateral resolution of 30 μm . The sensibility and the detection limits of this device allow to analyze the majority, minority and trace elements.

In a second stage, before moving to the archaeological jewelry studies, models of the production processes used in the antiquity, by

Abstract

means of the experimental archaeology were performed. These models reproduce the three soldering/welding methods, reported by an ancient recipe: solid state diffusion bonding with copper salt, brazing and autogenous welding. The three techniques have been studied by different methods (SEM-EDS, metallography, micro-XRF and micro-PIXE). The results obtained show that the solid state diffusion bonding with copper salt presents a crystal hexagonal structure without phase changes in the joining point, where only a variation in the dimensions of the crystal grains is observed. At the compositional level, this kind of alloy is characterized by an increase in the copper composition and a small decrease of gold content. The brazing shows a dendritic-porous structure, due to the superposition of the soldering alloy on the crystal structure of the sheet alloy. In the compositional analysis of the brazing an increment of the silver and copper concentration and simultaneous decrease of gold concentration is observed. Finally, in the autogenous welding no changes in micro-structural and compositional level are observed.

The results obtained were utilized, in the third stage of this work, to study and characterize the ancient jewelry using the micro-XRF system. Several objects representative of two coetaneous cultures from the Mediterranean Basin, Tartesic and Etruscan, were analyzed.

Tartesic were a civilization located in the South-West of the Iberian Peninsula, from the Bronze Age to the 4th century B.C. The studied objects are a group of pieces belonging to the *El Carambolo* treasure, which is the most representative example of Tartesic jewelry. The results obtained have showed a good homogeneity in the alloys composition and the use of autogenous welding and brazing as joining method. Besides, some similarities and differences in the production processes have been observed, which supports the hypothesis that these objects were produced in the same workshop, where there was a collaboration between different goldsmiths using different techniques.

As example of Etruscan jewelry, a group of objects belonging to the Florence Archaeological Museum (Italy), dated from 7th to 3rd B.C. century and coming from several zones of the Center-North of Italy have been studied. The analyses have shown a great compositional variability, where the majorities are the alloys with a silver concentration higher than 15 % and a copper concentration around 2.5 %. The three soldering

Abstract

methods have been found, where the copper diffusion bonding is most common in the objects of all periods.

Introducción

El presente trabajo de tesis doctoral ha sido desarrollado principalmente dentro del proyecto de investigación *Riqueza, valor y precio: el metal como referente en las sociedades mediterráneas (s. V a.C. - I d.C.)*; proyecto financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, de carácter multidisciplinar donde las técnicas de análisis no destructivo son aplicados al Patrimonio Cultural. Este proyecto, junto con otros financiados en este campo, se basa en unir dos áreas de conocimientos aparentemente distantes, como son la científica y la humanística, para intentar solventar interrogantes todavía abiertos en el ámbito del estudio de los objetos del Patrimonio Histórico y Cultural.

En el estudio de los Bienes Culturales surgen muy a menudo preguntas que no pueden ser contestadas sin la ayuda de disciplinas que involucren el análisis químico-físico de los materiales, como por ejemplo cuestiones acerca del tipo de material que constituye un objeto, su procedencia o su edad. Por este motivo a partir del siglo XX se empezaron a aplicar con más frecuencia los análisis científicos a las obras de arte dando así vida a una nueva disciplina, la arqueometría. La palabra arqueometría (del griego *archaios*=antiguo y *metron*=medida) significa literalmente medidas de lo que es antiguo e identifica, en un sentido más amplio, una rama de investigación que utiliza las ciencias para estudiar restos, artefactos o sitios de interés histórico o arqueológico.

En los últimos años, la aplicación de estas metodologías en el estudio de antigüedades ha permitido un aprendizaje sin precedentes. Conocer la estructura de los materiales y de los procesos químico-

Introducción

físicos relacionados con la creación de un objeto permite revelar el conocimiento tecnológico de los artesanos de la época, además de proporcionar informaciones valiosas para la conservación, restauración y autenticación de los materiales que componen una obra de arte. Los primeros trabajos en este sector empezaron al principio de los años 80 del siglo pasado, utilizando entre otras las técnicas nucleares basadas en haces de iones (conocidas como técnicas IBA del inglés Ion Beam Analysis) empleando principalmente los aceleradores de partículas. Entre ellos cabe destacar los estudios de los documentos antiguos, como por ejemplo la biblia de Gutenberg y el mapa de Vinlandia, llevados a cabo por T. Cahill et al. en 1981 en el Crocker Lab en Estados Unidos [1]; las investigaciones sobre la joyería antigua de G. Demortier en 1982 [2] y los análisis sobre vidrios y cerámicas antiguas mediante microsonda de partículas llevados a cabo por S.J. Fleming y C. Swann [3] en la Universidad de Delaware en Estados Unidos. El número de trabajos científicos aplicados a las obras de arte ha ido creciendo considerablemente en los últimos años hasta llegar a ser una parte importante en la producción científica internacional.

Las técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) aplicada a los Bienes Culturales se popularizó más tarde, alrededor de la segunda mitad de los años 90, cuando se desarrollaron los equipos de fluorescencia de tal manera que fuesen capaces de proporcionar análisis rápidos, con una elevada sensibilidad, mostrando así el gran atractivo de esta técnica. El desarrollo de la instrumentación portátil para poder efectuar los análisis in-situ es otra característica muy importante en el ámbito arqueométrico, puesto que permite abrir nuevas posibilidades de análisis de objetos que por sus características intrínsecas o por su valor no pueden ser trasladados a un laboratorio. Cada día son mayores las restricciones de seguridad en materia, en los museos o fundaciones para el traslado de piezas y por lo tanto se hace cada vez más complicado acceder a los Bienes Culturales para estudiarlos. Bajo esta circunstancia, el uso de una técnica de análisis no destructiva y portátil representa, en algunos casos, la diferencia entre la posibilidad de poder analizar o no un objeto o un conjunto de objetos de interés histórico-artístico.

En las técnicas de análisis aplicadas a la joyería antigua la no destructividad, la portabilidad y la elevada sensibilidad elemental del

método de medida no son suficientes para el estudio completo de las joyas. Otro requisito fundamental de la técnica analítica empleada debe ser una elevada resolución espacial que permita poder distinguir los diminutos detalles que presentan los objetos analizados, tales como las decoraciones y la zonas de soldaduras, a veces de tamaño inferior a $50\mu\text{m}$. Estas características tan exigentes han hecho que los análisis de XRF aplicados a la joyería sean muy escasos, ya que no son muchos los laboratorios europeos que disponen de equipos portátiles de micro-XRF dedicados a estudios arqueométricos.

El uso de una técnica que permita el análisis *in-situ* no destructivo, que tenga gran sensibilidad y elevada resolución espacial, aplicada al estudio de objetos del patrimonio histórico-artístico como la orfebrería antigua es el ámbito en el que se ha desarrollado el presente trabajo de tesis. El estudio de los objetos arqueológicos de oro, atendiendo a su composición y técnicas de producción puede contribuir a resolver algunos de los interrogantes todavía abiertos en el campo arqueológico y ayudar así a los especialistas a avanzar en las hipótesis y en el conocimiento de la cultura material de nuestro antepasados.

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido el desarrollo de un equipo portátil de micro-XRF que proporcione un micro-haz mediante el uso de una lente policapilar para poder estudiar de manera eficaz la joyería antigua. En el capítulo 1 de esta memoria, se describen brevemente los fundamentos teóricos de la técnica de XRF, así como el sistema de focalización del haz y el procedimiento de cuantificación empleado en los análisis. El desarrollo experimental del dispositivo portátil de micro-XRF y sus características técnicas se muestran en el capítulo 2. En este capítulo se describe también el desarrollo de un equipo compacto ultraportátil de fluorescencia clásica (macro haz), pensado para atender el análisis *in-situ* de muestras que no necesiten el uso de un haz micro-focalizado.

Una vez conseguidas las herramientas técnicas necesarias para el estudio de las joyas antiguas, se decidió dirigir la investigación hacia el estudio y la caracterización de los procesos tecnológicos empleados antiguamente para producir las joyas. Se prestó particular atención a los métodos de soldadura y a la elaboración de los elementos decorativos, completando así el conjunto de herramientas necesarias para la investigación arqueométrica de los objetos de oro. Para esto se recurrió al uso

Introducción

de la arqueología experimental que se basa en el estudio de las fuentes literarias antiguas para reproducir y analizar las técnicas artesanales de la antigüedad. De este modo se realizaron muestras controladas de los distintos tipos de soldaduras empleados en los talleres de orfebrería para poder ser caracterizadas, tanto a nivel microestructural como a nivel composicional, mediante distintas técnicas de análisis, como se describe en el capítulo 3.

Los resultados conseguidos y las herramientas técnicas obtenidas fueron empleados para alcanzar el otro objetivo de este trabajo: la caracterización de la orfebrería antigua mediante micro-XRF. Se analizaron varios objetos de oro representativos de la producción de dos culturas coetáneas y procedentes de la cuenca mediterránea: la Tartésica y la Etrusca. Como ejemplo de joyería tartésica se analizó un conjunto de piezas del tesoro de *El Carambolo* que es uno de los tesoros más importantes de la orfebrería de esta cultura por su contexto arqueológico y por su gran valor histórico, simbólico y social, como se describe en el capítulo 4. Por otro lado, como ejemplo de joyería etrusca, en el marco de una estancia predoctoral, se estudió un conjunto de piezas del Museo Arqueológico Nacional de Florencia, Italia, procedentes de varias zonas del centro-norte de Italia y pertenecientes a distintos periodos históricos. Los objetos, presentados en el capítulo 5, han sido seleccionados de manera que sean representativos de las técnicas de producción de la cultura etrusca, para poder estudiar la evolución tecnológica de los trabajos en oro de esta cultura a lo largo de los siglos.

En la última parte de la memoria se resumen los resultados logrados durante esta investigación y las conclusiones más relevantes obtenidas.

Fluorescencia de rayos X

1.1 Fundamentos básicos

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF) se ha perfeccionado mucho desde el descubrimiento de los rayos X por parte del físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen en 1895 [4] (Premio Nobel 1901) y sus primeros usos con fines comerciales para el análisis elemental en los años 50. Inicialmente, los espectrómetros de rayos X utilizaban electrones como fuente de excitación, pero las exigencias de operar en alto vacío y los problemas relacionados con la modificación o destrucción de las muestras planteaba grandes obstáculos al uso de este tipo de fuentes de excitación; para superar estos problemas, un tubo de rayos X con un ánodo metálico sustituyó a la precedente y fue utilizada para inducir la emisión de fluorescencia de rayos X en la muestra. Con la disponibilidad de los nuevos tubos de rayos X, compactos y portátiles, y de los sistemas de detección avanzados, esta técnica ha mejorado rápidamente y hoy en día es uno de los métodos analíticos más empleados para la determinación de las concentraciones elementales en una gran variedad de muestras.

1. Fluorescencia de rayos X

Los instrumentos de XRF modernos son capaces de analizar muestras sólidas, líquidas, y capas finas detectando tanto los constituyentes principales como los elementos traza (concentración a nivel de partes por millón, ppm).

La técnica de fluorescencia de rayos X aplicada a muestras arqueológicas presenta varias ventajas prácticas y económicas:

1. Es un análisis no destructivo: las muestras analizadas no sufren alteración ni se modifican tras la exposición a los rayos X. Esta es una característica fundamental para los análisis aplicados al patrimonio, ya que sería inviable que objetos valiosos, como por ejemplo piezas antiguas de joyería, fuesen muestreadas y/o alteradas en múltiples puntos con el fin de obtener una buena estadística de medidas.
2. Preparación mínima de muestras: normalmente no se necesita preparación de las muestras para el análisis excepto en casos muy específicos, como por ejemplo aleaciones metálicas con la superficie muy alterada y corroída (hierro, bronce, etc.). En estos casos la única preparación es una limpieza superficial que permita eliminar las pátinas de alteración y revelar así la aleación metálica primaria.
3. Rapidez de las medidas: la espectrometría de rayos X permite obtener espectros en cuestión de minutos con una buena estadística de recuento. Normalmente los tiempos de medidas van desde 100 hasta 300 segundos.
4. Portabilidad de la instrumentación: gracias a los avances en el campo del desarrollo de los tubos de rayos X y de los sistemas de detección ha sido posible diseñar y utilizar equipos de XRF portátiles, permitiendo así estudiar objetos de cualquier tamaño sin necesidad de transportarlo al laboratorio, que como veremos más adelante resulta muchas veces una *conditio sine qua non* en el campo de los análisis arqueométricos.
5. Rentabilidad: sin la necesidad de preparación de muestra y dada la rapidez de las medidas, el coste del análisis por muestra es razonablemente bajo comparado con otras técnicas de análisis.

No obstante, esta técnica presenta también algunos inconvenientes, como por ejemplo la dificultad para detectar elementos con bajos números atómicos, lo que hace imposible la identificación de componentes orgánicos, y como la imposibilidad de proporcionar información acerca de la estequiometría del compuesto o de las fases mineralógicas. Es claro que la técnica XRF no puede solucionar todos los interrogantes provenientes de las muestras arqueológicas y del patrimonio cultural pero sigue siendo una de las mejores herramientas de análisis no destructivo de este tiempo y de las más empleada en el campo de la investigación arqueométrica.

En este capítulo describiremos brevemente las características y propiedades más relevantes de esta técnica, haciendo particular hincapié en los sistemas ópticos de focalización empleados para obtener haces de rayos X de tamaño muy reducido (decenas de micrómetros).

1.1.1 Fuentes de excitación

Las fuentes de radiación se pueden dividir, por razones prácticas, en dos grupos dependiendo del principio utilizado: primero, el decaimiento espontáneo de ciertos isótopos radiactivos y segundo, la interacción de los electrones acelerados con un blanco metálico presente en un tubo de rayos X. En la mayoría de los espectrómetros comerciales la fuente de radiación está constituida por un haz policromático primario emanado por un tubo de rayos X. Por tanto, la siguiente sección se dedicará a las propiedades de este haz policromático primario.

Históricamente, el primer generador de rayos X utilizado por W.C. Röntgen fue un tubo de electrones lleno de aire a presión reducida. Más tarde W.D. Coolidge [5] introdujo el tubo de rayos X de alto vacío equipado con un filamento caliente emisor de electrones, el cual resultó muy eficaz y es ampliamente utilizado en la actualidad. El desarrollo extenso y específico de los tubos de rayos X comenzó en el pasado siglo y sigue aún en el presente. Una motivación particular para el desarrollo de nuevas fuentes de rayos X fue impulsada por los recientes avances en la óptica de rayos X como por ejemplo la óptica policapilar, de la que se darán más detalles en la sección 1.3.

La producción de la radiación X en un tubo tipo Coolidge tiene los siguientes pasos:

1. Fluorescencia de rayos X

- Un cátodo (comúnmente un filamento de tungsteno) se calienta hasta la incandescencia, proporcionando una corriente de electrones que son acelerados hacia un ánodo (blancos metálicos que pueden ser de Cr, Cu, Mo, W, Rh etc.) mediante la aplicación de una elevada diferencia de potencial entre ambos electrodos.
- La interacción de los electrones emitidos por el filamento con los átomos del blanco metálico produce principalmente dos tipos de reacciones, que son:
 - Radiación de frenado o *Bremsstrahlung*, que constituye un espectro continuo;
 - Radiación característica, formada por rayos X específicos del metal que constituye el blanco (producidos por fluorescencia), que genera un espectro discreto.

Toda la radiación atraviesa una fina ventana de berilio situada en un lado del tubo, saliendo al exterior e interaccionando con la muestra.

Bremsstrahlung

La parte continua del espectro de rayos X se produce cuando los electrones acelerados chocan contra los átomos del blanco perdiendo su energía (dispersión inelástica) sometiéndose así a desaceleración dentro del blanco (ánodo). Esto conduce a una banda continua radiación, en función de la energía perdida en cada interacción que abarca desde 0 hasta una energía máxima bien definida eV_0 (donde e es la carga del electrón y V_0 es el voltaje de aceleración aplicado). A esta energía máxima, que solo depende del voltaje aplicado, le corresponde una longitud de onda mínima (λ_{\min}) dada por la ecuación 1.1 también conocida como el límite de Duane-Hunt [6].

$$\lambda_{\min}(\text{\AA}) = \frac{hc}{E} = \frac{12,3981}{eV_0(\text{keV})} \quad (1.1)$$

La intensidad del continuo presenta un máximo en $1,5 \lambda_{\min}$ y decae gradualmente a longitudes de onda más grandes [7].

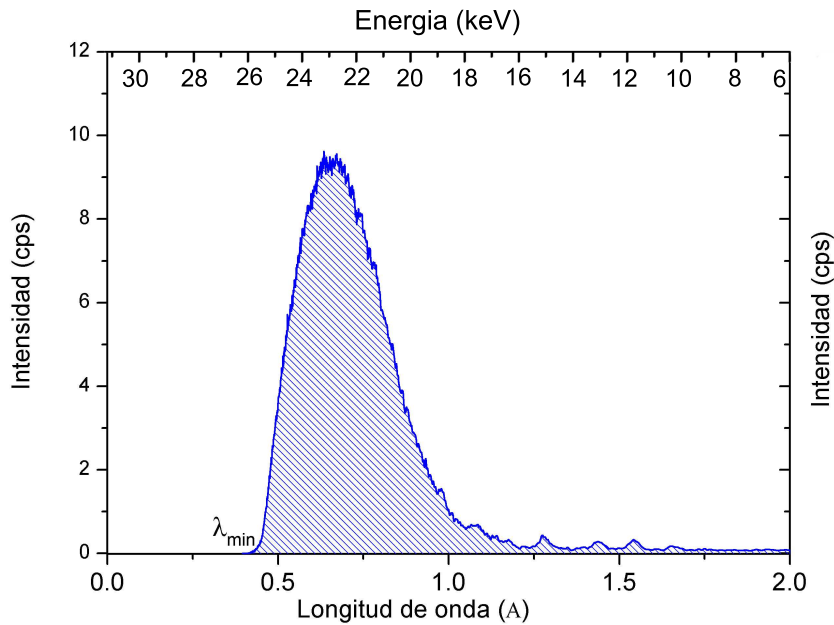


Figura 1.1: Espectro de emisión de un ánodo de Tungsteno. El área de la curva representa la intensidad total emitida. El voltaje aplicado es de 30 kV, la corriente es de 0.130 mA.

La intensidad total emitida I es proporcional al área por debajo de la curva de la figura 1.1 y es proporcional al voltaje aplicado V_0 (expresado en kV), a la corriente i que se hace pasar por el filamento incandescente (expresada en A) y al elemento Z que constituye el blanco [8], siendo la constante de proporcionalidad $K = 1,4 \cdot 10^{-9}(\text{V}^{-1})$

$$I = KiZV_0^2, \quad (1.2)$$

Considerando que la intensidad es proporcional al número atómico del elemento que constituye el blanco se suelen utilizar elementos con números atómicos altos, como por ejemplo W, Pt o Rh, para contribuir a aumentar la eficiencia de los tubos de rayos X.

1. Fluorescencia de rayos X

1.1.2 Producción de rayos X característicos

Cuando en un material, después de un proceso de excitación, un electrón de una capa externa de un átomo llena una vacante de una capa más interna se produce un rayo X característico del átomo excitado.

El proceso de excitación puede ser producido por varios tipos de fuentes de radiación como electrones, fotones u otras partículas; si la energía es inferior a 100 keV predomina el efecto fotoeléctrico, por lo tanto toda la energía de la radiación incidente es absorbida por un electrón de una capa interna, el cual abandona el átomo.

Como consecuencia de la creación de esta vacante en la capa interna, el átomo ionizado se encuentra en un estado excitado. La vacante se llena inmediatamente (menos de 10^{-16} s) con un electrón procedente de un nivel energético más alto, liberando así un fotón con energía igual a la diferencia de energía entre los dos niveles. Estos fotones son específicos para cada transición electrónica y tienen una energía característica para las especies atómicas involucradas (Fig. 1.2). Por esta razón se le da el nombre de rayos X característicos y actúan como huella dactilar del elemento sometido a la radiación.

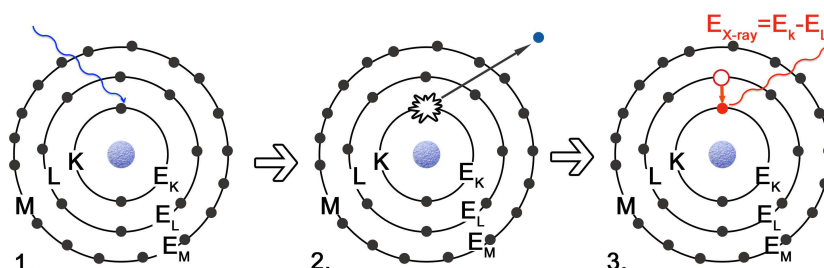


Figura 1.2: Representación esquemática del proceso de ionización del átomo y producción de los rayos X característico. 1) Absorción de la energía de la radiación incidente por parte de un electrón de la capa interna de un átomo; 2) El electrón abandona el átomo; 3) Un electrón de una capa más externa rellena la vacante y se emite un rayo X característico.

El relleno de la vacante por parte de los electrones provenientes de capas más externas da origen a la líneas de emisión características denominadas, según la notación de Siegbahn, líneas K_{α} , K_{β} o líneas L_{α} ,

1.1 Fundamentos básicos

L_β , L_γ donde la letra mayúscula identifica la capa de la cual el electrón es expulsado, mientras que el subíndice indica el nivel de donde procede el electrón que llena esta vacante.

Sin embargo, no todas las transiciones están permitidas, pues deben cumplirse unas reglas de selección dependientes de los números cuánticos que caracterizan los niveles implicados en la transición: $\Delta n \neq 0$; $\Delta l \pm 1$; $\Delta j = 0, \pm 1$, donde n es el número cuántico principal, l es el número cuántico del momento angular orbital y j el número cuántico del momento angular total. La figura 1.3 muestra las transiciones permitidas, las líneas de emisión características y su notación.

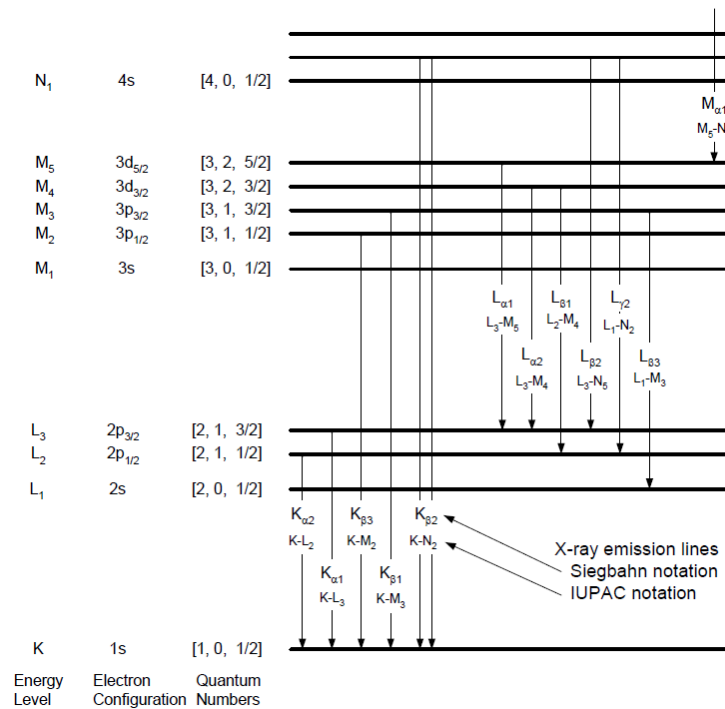


Figura 1.3: Diagrama esquemático de los niveles energéticos. El esquema (parcial) muestra las transiciones energéticas y su notación [9].

Este fenómeno se produce en el tubo de rayos X cuando los electrones provenientes del cátodo interactúan con los átomos del blanco metálico, produciéndose así los rayos X característicos del

1. Fluorescencia de rayos X

material que constituye el ánodo. En los tubos de rayos X comerciales se emplean ánodos de metales distintos, como Mo, W, Rh etc.. Los equipos de fluorescencia utilizados para los trabajos presentados en esta memoria y descritos en el capítulo 2 están equipados con tubos de rayos X que presentan ánodos de W y de Rh.

Este fenómeno también se produce cuando un haz de rayos X (fotones) interacciona con una muestra, obteniéndose así los rayos X característicos del material irradiado, que proporcionan información sobre su composición química; es este el principio en el cual se basa la fluorescencia de rayos X que permite el análisis multielemental de los materiales estudiados.

Aunque, las líneas de emisión características actúan como huellas dactilares de un determinado átomo, hay algunos elementos cuyo rayos X tienen energía muy próxima, como es el caso, por ejemplo de la línea As – K_{α} (10.53 keV) y la línea Pb – L_{α} (10.55 keV), en los cuales se produce un solapamiento de estas líneas características, creando dificultades a la hora de analizar los datos. Para hacer frente a esto es importante disponer de un detector con buena resolución en energía y utilizar programas informáticos que permitan deconvolucionar picos parcialmente solapados y discriminar la presencia o ausencia de los elementos que puedan crear interferencias en la matriz de la muestra, además de utilizar las líneas K_{β} o L_{β} en lugar de las K_{α} y L_{α} para la cuantificación de estos elementos. La tabla 1.1 muestra algunos ejemplos de interferencias espectrales.

Línea característica	Energía (keV)	Línea Interferencia	Energía de interferencia (keV)
Au L_{α}	9.71	W L_{β} , Hg L_{α}	9.67, 9.98
Au M	2.12	Hg M	2.19
Pb L_{α}	10.55	As K_{α}	10.53
Pb M	2.34	S K_{α}	2.30
Ag L_{α}	2.98	Ar K_{α}	2.95

Tabla 1.1: Interferencia espectral de varios elementos. Se considera la resolución de un detector SDD no mayor de 150 eV.

1.1.3 Atenuación de los rayos X en la materia

La atenuación de los rayos X con la materia da lugar a una disminución de la intensidad que depende del material y del espesor atravesado a través del denominado coeficiente de atenuación.

Si se considera un haz monoenergético de fotones, la pérdida de intensidad a través de una capa de espesor x es expresada por:

$$I = I_0 e^{-\mu_l x} \quad (1.3)$$

donde I es la intensidad del haz a la profundidad x , I_0 es la intensidad del haz incidente y μ_l es el coeficiente de atenuación lineal del material.

En XRF es más conveniente expresar esta atenuación en términos másicos mediante el coeficiente de atenuación másico:

$$\mu = \frac{\mu_l}{\rho} \quad (1.4)$$

que se expresa en cm^2/g . Sustituyendo la ecuación 1.4 en la ecuación 1.3 resulta:

$$I = I_0 e^{-\mu \rho x}, \quad (1.5)$$

La ventaja del uso de los coeficientes de atenuación másicos es que son magnitudes directamente comparables. Si el material está compuesto por n elementos, cada uno presente en distintos porcentaje en peso C_i y con distintos coeficientes de atenuación másicos μ_i , el coeficiente de atenuación másico total μ es igual a la suma ponderada de los coeficientes del material:

$$\mu = \sum_{i=1}^n C_i \mu_i. \quad (1.6)$$

Así, por ejemplo, el coeficiente de atenuación másico total de una aleación de oro (75 % Au, 15 % Ag, 10 % Cu) para un haz de rayos X de 30 keV viene dado por:

$$\mu(30\text{keV}) = 0,75\mu_{\text{Au}} + 0,15\mu_{\text{Ag}} + 0,10\mu_{\text{Cu}} = 2,72 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \quad (1.7)$$

1. Fluorescencia de rayos X

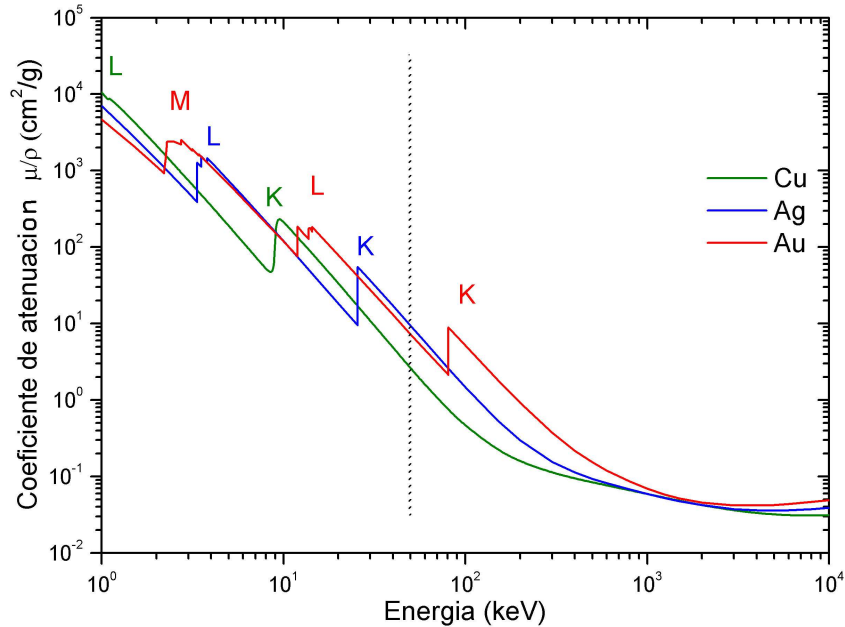


Figura 1.4: Coeficiente de atenuación másico de oro, plata y cobre frente a la energía del fotón. Se muestran los bordes de absorción correspondientes a las líneas K, L y M. La línea vertical discontinua marca la energía típica de excitación del tubo de rayos X.

La figura 1.4 representa el coeficiente de atenuación másico de oro, plata y cobre frente a la energía del fotón. Las discontinuidades que se muestran en la figura son debidas al hecho de que el fotón que incide en el material tiene una energía ligeramente superior a la energía de ligadura del electrón en una determinada capa del átomo. En este caso se produce la absorción del fotón por parte del átomo, y se observa un rápido aumento del coeficiente de atenuación dando lugar a un borde de absorción que se produce para todos los grupos de líneas de emisión: K, L, M, etc. La pérdida de intensidad es en realidad debida a dos procesos, uno de absorción (τ) y otro de dispersión (σ) que viene dado por la sección eficaz de producción de efecto fotoeléctrico y de producción

1.2 Tubo de rayos X microfocalizado

de dispersión. En el proceso fotoeléctrico, un fotón interacciona con un electrón de la capa más interna del átomo, dando lugar a la absorción del fotón y a la emisión de un electrón. En el proceso de dispersión del fotón incidente se pueden distinguir dos tipos diferentes de dispersión en función de la energía resultante del fotón dispersado: se denomina dispersión *Compton* o inelástica (σ_C) cuando el fotón pierde parte de su energía durante el proceso, mientras se denomina dispersión *Rayleigh* o elástica (σ_R) cuando la energía del fotón no varía tras el proceso.

La atenuación del haz depende de la probabilidad de que un fotón sufra una dispersión o una absorción, y por lo tanto es proporcional a la densidad de átomos, N , y a la sección eficaz total de dispersión, σ_{tot} .

$$\mu_l = N\sigma_{\text{tot}} = N(\tau + \sigma_C + \sigma_R) \quad (1.8)$$

En la figura 1.5 se representa el espectro de fluorescencia de rayos X de una muestra con matriz ligera (H_3BO_3) y de una matriz pesada (aleación de oro), además de los rayos X característicos de los elementos que forman parte de la muestra, se observan dos picos de energía que se corresponden con la dispersión *Compton* (≈ 19 keV y ≈ 21 keV) y otros dos que corresponden con la dispersión *Rayleigh* de los picos característicos del ánodo del tubo ($\text{Rh} - \text{K}_\alpha = 20.21$ keV y $\text{Rh} - \text{K}_\beta = 22.72$ keV). En el caso de la matriz ligera la dispersión *Compton* es más probable como se puede ver en el espectro.

1.2 Tubo de rayos X microfocalizado

Los tubos de rayos X se caracterizan por diferentes parámetros, de los cuales el más importante es la potencia total del tubo que gobierna el flujo total de fotones emitidos.

Desde este punto de vista los tubos de rayos X se pueden dividir en tubos de alta potencia y de baja potencia. Dado que la eficiencia de la producción de rayos X mediante la desaceleración de los electrones es muy baja (del 0,1-1 %), se necesita un eficiente sistema de enfriamiento; así los tubos de rayos X de alta potencia, que trabajan normalmente a varios kilovatios, emplean un circuito de agua o de aceite para la refrigeración del ánodo, mientras que los tubos de baja potencia, con

1. Fluorescencia de rayos X

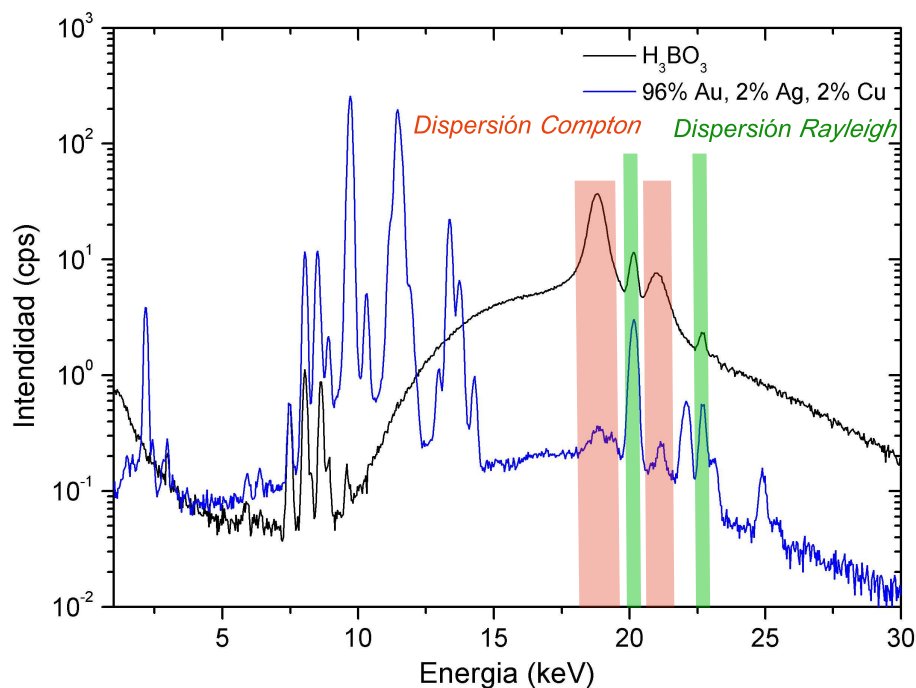


Figura 1.5: Espectro de XRF de dos muestras con matrices distintas.

En el caso de la muestra con matriz ligera (ácido bórico) la dispersión *Compton* es más probable (línea negra), mientras en el caso de la aleación de oro (línea azul) los picos relativos a la dispersión *Rayleigh*, de la emisión característica del ánodo de Rh del tubo de rayos X, son más evidentes.

una potencia máxima de 100 W, utilizan por lo general un sistema de refrigeración por aire [8].

Desde el punto de vista de la óptica del haz el brillo es un parámetro mucho más importante que el flujo total de fotones. El brillo se puede definir, de manera simplificada, como la intensidad de fotones emitidos por unidad de superficie y por unidad de ángulo sólido ($\text{fotones} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mrad}^{-2} \cdot \text{mm}^{-2}$) [10, 11]. El aumento del brillo se puede lograr mediante el aumento de la potencia del tubo o disminuyendo el tamaño del *spot* focal.

El uso de los tubos de alta potencia presenta muchos inconvenientes como: un tamaño muy grande (debido principalmente al sistema de

1.2 Tubo de rayos X microfocalizado

refrigeración), una estabilidad más baja y un coste muy elevado. Por esta razón se desarrollaron tubos que produjesen haces con un diámetro menor de 100 μm , llamados tubos microfocalizados.

La importancia de los tubos microfocalizados ha crecido significativamente gracias al desarrollo y utilización de la óptica de focalización de los haces policromáticos, en particular la óptica policapilar. La eficiencia de esta óptica depende significativamente del tamaño de la fuente de rayos X; la combinación de tubos de baja potencia y elevada brillantez acoplados con un policapilar permite obtener una elevada intensidad y un haz de tamaño muy reducido. Motivos por el cual los análisis de micro-fluorescencia de rayos X, en particular en el campo de los Bienes Culturales, se llevan a cabo utilizando tubos microfocalizados de baja potencia acoplados con una óptica policapilar.

A pesar del uso generalizado de haces de tamaños muy reducidos, por ejemplo en los análisis mediante el microscopio electrónico de barrido, no es hasta hace pocos años que se ha sustituido el sistema de enfoque electrostático de haces de electrones por un sistema magnético de focalización, mucho más eficaz. El primer tubo microfocalizado con un sistema electromagnético de focalización fue descrito por Arndt, Long y Duncumb en 1998 [12]. El diseño de este sistema maximizaba el ángulo sólido de recolección de los rayos X mediante un espejo elipsoidal y por tanto obtenía un haz de alta intensidad sobre la muestra. Distintas patentes [13, 14], detallan el diseño de este tipo de sistema de focalización, así como sus mejoras técnicas. El diseño típico de este tubo con sistema de focalización magnético se muestra en la figura 1.6.

El cañón de electrones consiste en un electrodo Wehnelt y un cátodo de extracción (Fig. 1.6; A y B), que permiten focalizar los electrones sobre el ánodo. La ventaja de utilizar un cátodo de este tipo es que resulta mecánicamente estable y debido al consumo de energía y a la temperatura más baja, presenta una vida útil más larga que los cátodos de filamento caliente.

Los electrones se aceleran desde el cátodo, con potencial negativo, hacia el ánodo conectado a tierra y pasan a través de un orificio que tiene el conjunto del ánodo (C) antes de entrar en el largo cilindro de focalización del tubo (E).

Mediante una lente magnética axial (D) y un cuadrupolo magnético

1. Fluorescencia de rayos X

(F) se enfoca el haz de electrones y se hace incidir en un punto del blanco (L). El blanco consiste normalmente en un disco fino de tungsteno puesto dentro de un bloque macizo de cobre que transmite el calor disipándolo lejos del blanco.

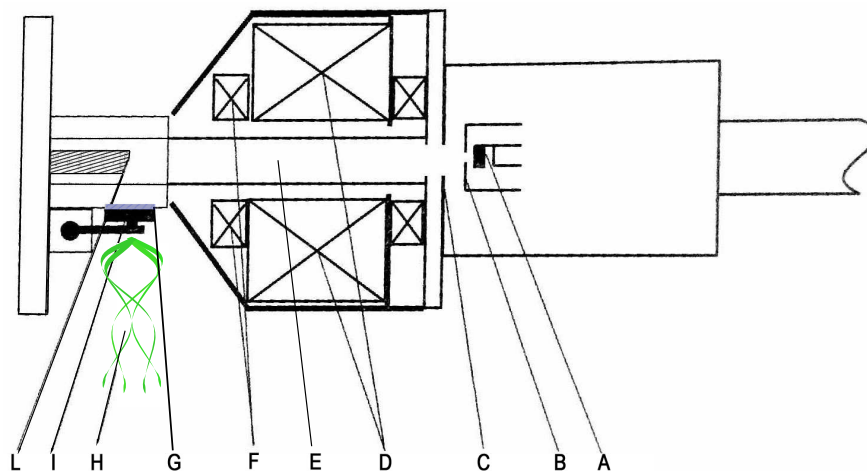


Figura 1.6: Dibujo esquemático de un tubo microfocalizado con sistema de focalización magnético. A) Cátodo, B) Electrodo Wehnelt de extracción, C) Montaje del ánodo, D) Lente axial electromagnética de focalización, E) Cilindro de focalización, F) Cuadрупolos magnéticos, G) Ventana de Berilio, H) Dirección de salida de los rayos X, I) Obturador de rayos X, L) Ánodo. Imagen adaptada de [12].

Hasta ahora han sido comercializados tubos microfocalizados de estas características con blancos de Cu, Mo, Rh y W. Finalmente los rayos X que se generan en el blanco salen al exterior del tubo atravesando una fina ventana (G) de berilio que permite minimizar la absorción de los rayos X de bajas energías. La disposición de la ventana de salida de los rayos X perpendicular al eje del tubo se denomina geometría *side-window*.

En este trabajo de tesis se ha utilizado, para los análisis de microfluorescencia, un tubo cerámico de la serie MCBM de la compañía alemana "rtw Röntegen-Technik Dr. Warrikhoff KG" que fabrica tubos microfocalizados con geometría *side-window* con un foco mínimo de 50 μm , una potencia máxima de 30 W, un alto voltaje hasta 50kV y un

sistema de enfriamiento por aire. Estos tubos disponen de un sistema de intercambio sencillo del blanco, que permite elegir entre varios elementos según las necesidades de medida. “IfG - Institute for Scientific Instruments GmbH” comercializa un sistema modular que acopla estos tubos con un sistema de óptica policapilar. Estos sistemas disponen de una amplia gama de policapilares que proporcionan un tamaño focal final entre 10-100 μm . Las grandes ventajas de estos sistemas de excitación en el campo arqueométrico es el bajo consumo energético, el reducido peso y unas dimensiones compactas que lo hacen muy adecuado para el desarrollo de equipos portátiles de micro-XRF.

1.3 Policapilares

Los capilares consisten en una matriz de un gran número de pequeños tubos huecos de vidrio encerrados en una forma bien definida (Fig. 1.7). Los rayos X que salen de una fuente con un gran ángulo sólido son transmitidos, mediante múltiples reflexiones externas totales, y logran un haz enfocado o un haz paralelo, como se ilustra en la figura 1.8.

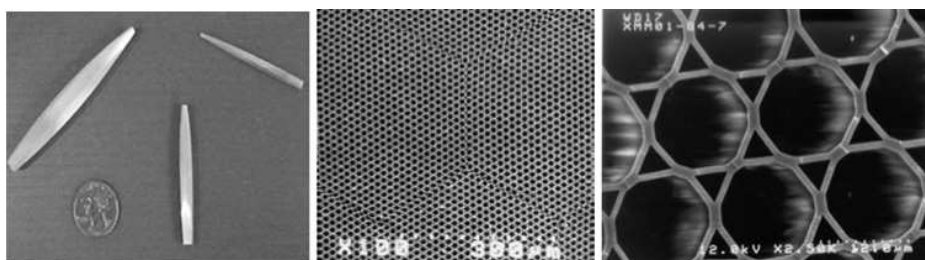


Figura 1.7: Foto e imágenes SEM de un sistema de policapilares. La imagen muestra la estructura típica de un sistema óptico de focalización y su sección [15].

El uso de la óptica policapilar, descubierta por Kumakhov en 1986, se ha extendido a diversas aplicaciones, después de más de una década de investigación extensiva y desarrollo técnico dirigido por unos pocos grupos [16–18]. Estos dispositivos ópticos se han utilizado con éxito en los instrumentos de análisis de rayos X comerciales y han mejorado drásticamente el rendimiento de los equipos.

1. Fluorescencia de rayos X

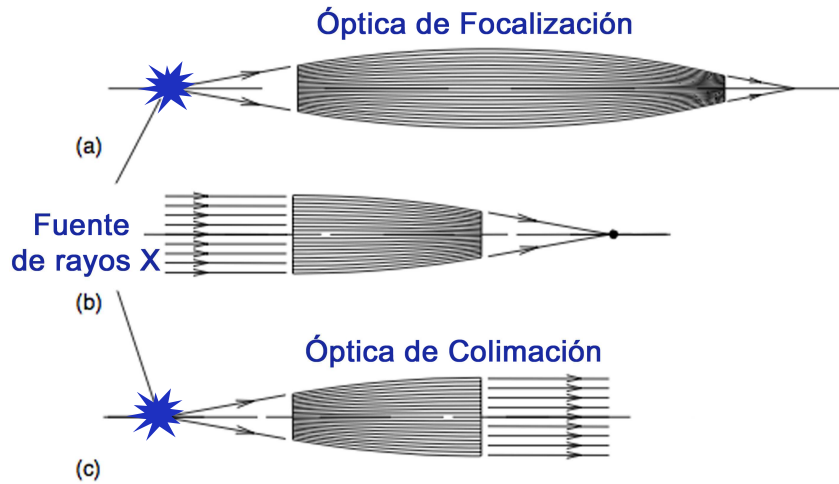


Figura 1.8: Esquemas de sistemas ópticos de focalización y colimación. Policapilares que producen haces focalizados (a,b) o paralelos (c), a partir de una fuente puntual de rayos X (tubos microfocalizados (a, c)) o desde una fuente semi-paralela (sincrotrón(b)); imagen adaptada desde [15].

1.3.1 Fundamentos de la óptica policapilar

Cuando el ángulo de incidencia de un haz de rayos X que incide sobre la superficie de vidrio de un capilar disminuye, el haz reflejado en el vidrio se acercará al valor del ángulo crítico (θ_c) y aumentará su probabilidad de ser propagado en el capilar mediante múltiples reflexiones (Fig. 1.9, a). Si, por otra parte, el fotón incide con un ángulo mayor del ángulo crítico no será propagado en el capilar (Fig. 1.9; b y c).

Para los vidrios borosilicaticos, θ_c se determina a partir de la energía del fotón de rayos X (E), según la relación siguiente:

$$\theta_c(\text{mrad}) \cong \frac{30}{E(\text{keV})} \quad (1.9)$$

Los capilares se pueden doblar suavemente para tener una curvatura apropiada como se ve en la figura 1.8 y de esta forma poder tener haces focalizados o colimados. El radio de curvatura (R) está limitado por las

1.3 Policapilares

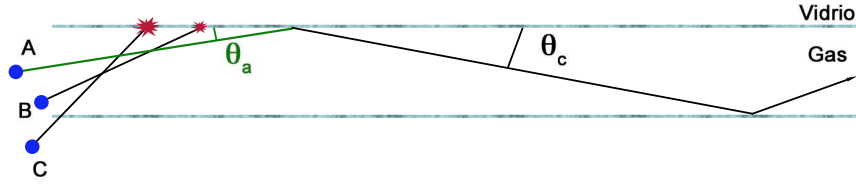


Figura 1.9: Condiciones de reflexión total para los rayos X incidentes en un capilar de vidrio. Los fotones B y C presentan un ángulo de incidencia mayor al ángulo crítico son atenuados en las paredes del policapilar; el fotón A con $\theta_a < \theta_c$ se propaga a lo largo del capilar.

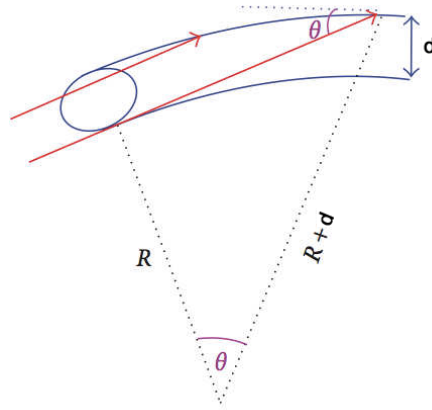


Figura 1.10: Esquema de la relación entre el radio de curvatura R y el ángulo de incidencia θ [19].

condiciones de reflexión total según la expresión [18]

$$\theta_c^2 \geq \frac{2d}{R} \approx \theta^2 \quad (1.10)$$

siendo d el diámetro de un solo capilar con valores entre 2 y 25 μm . Estos valores son muchos más pequeños que el radio R ($\sim 500\text{mm}$) (Fig. 1.10) para maximizar el número de rayos X con un ángulo de incidencia inferior al ángulo crítico. Los policapilares están diseñados para poder variar el diámetro d a lo largo de la longitud del dispositivo y así optimizar su eficiencia de transmisión mediante la preservación de la condición de

1. Fluorescencia de rayos X

reflexión externa total.

1.3.2 Aspectos generales de la óptica de focalización

Los parámetros más importantes para el diseño de los dispositivos de focalización basados en la óptica de policapilares son tres: (a) la distancia focal de salida del dispositivo (OFD del acrónimo inglés *Output Focal Distance*), (b) la distancia focal de entrada del dispositivo (IFD del acrónimo inglés *Input Focal Distance*) y (c) la longitud del dispositivo.

- (a) La distancia focal a la salida del policapilar f , es determinada por diversos factores tales como el diámetro de los capilares de la óptica y el tamaño del haz de rayos X. La distancia de focalización a la salida del policapilar influencia el tamaño focal del haz D sobre la muestra que puede ser estimado por la siguiente formula [20, 21]:

$$D \approx a \cdot f \cdot \theta_c + d_{\text{out}} \quad (1.11)$$

donde D es la anchura a la mitad de altura (FWHM) del haz de rayos X sobre la muestra, d_{out} es el diámetro a la salida de un capilar. En la mayoría de los casos d_{out} es normalmente muy pequeño respecto a D y por lo tanto puede ser despreciado; a es un parámetro determinado por el diseño de la óptica y por las características de la fuente de rayos X, típicamente varía entre 1.0 y 1.5.

- (b) La distancia focal de entrada (IFD) depende fuertemente del tamaño de la fuente de rayos X. El punto de entrada focal representa la zona donde los rayos X emitidos por la fuente son *recogidos* por la lente. En general, haciendo coincidir el tamaño de entrada del policapilar con el de la fuente se consigue optimizar la eficiencia de la óptica. En nuestro caso la distancia focal de entrada es de $\sim 40\text{mm}$, mientras que la de salida es alrededor de 10mm , como veremos en detalle en el siguiente capítulo.
- (c) La longitud de la lente determina el rendimiento de la misma a una determinada energía. La longitud óptima depende por lo tanto de la energía de los rayos X y es por esto que normalmente el diseño de

los policapilares suele variar según la aplicación y las necesidades requeridas.

Además de los ya mencionados, otros factores deberían ser tomados en cuenta a la hora de desarrollar la óptica del policapilar, como por ejemplo las limitaciones geométricas tanto de la fuente como de la óptica. Así en la distancia focal de salida, se debe tener en cuenta una cierta distancia mínima de trabajo entre la salida de la óptica y la muestra de manera que se pueda posicionar el detector, la cámara de vídeo, el microscopio etc., y poder disponer de espacio para la colocación de la muestra sobre todo si tiene gran tamaño y/o una geometría compleja (como en el caso de los bienes culturales). Normalmente estos factores suelen ser más limitantes, en particular en los equipos portátiles, que los determinados sólo por factores geométricos de la fuente de excitación.

1.3.3 Caracterización de los policapilares

Hay otras dos características relevantes de la óptica de focalización de policapilares: el tamaño del haz en el punto focal y el aumento de la densidad de flujo.

Para medir el tamaño del haz en el punto focal se suele utilizar una cuchilla de borde afilado o un hilo metálico fino que, situado en un plano perpendicular al haz, se desplaza en el plano a pasos constantes adquiriendo un espectro por cada movimiento.

La combinación de un gran ángulo de recolección y de una buena resolución lateral, que proporciona la óptica de focalización de policapilares, tiene como resultado un aumento de la densidad de flujo (o ganancia de intensidad) de rayos X. Este parámetro se define como el número de fotones que pasan a través de una unidad de área en la unidad de tiempo. El aumento de la densidad de flujo de una determinada óptica se define como la relación entre la densidad de flujo de rayos X obtenida en el punto focal del dispositivo y la que se obtiene con un colimador del mismo tamaño puesto a una cierta distancia de la fuente de rayos X. Ya que los resultados están inevitablemente afectados por la distancia a la cual se posiciona el colimador y ya que no existe un protocolo internacionalmente reconocido, es muy importante especificar la distancia existente entre la fuente y la muestra. Normalmente la

1. Fluorescencia de rayos X

densidad de flujo de un óptica policapilar es de 2 ó 3 órdenes de magnitud mayor que en el caso de un colimador, como se comprobará en el siguiente capítulo.

1.4 Detección de rayos X

En los equipos de XRF se utilizan generalmente los detectores compactos de deriva de silicio (SDD del acrónimo inglés *Silicon Drift Detector*) que convierten los rayos X emitidos por la muestra analizada en una señal electrónica. La ventaja de estos detectores consiste en no necesitar un sistema con nitrógeno líquido para su refrigeración, si no que emplean un sistema eléctrico (efecto Peltier) de refrigeración lo que reduce mucho las dimensiones del dispositivo, además de tener una resolución en energías inferior a 140 eV para la línea K_{α} del Mn (FWHM del pico) incluso para altas tasas de recuento.

Estos detectores presentan una ventana de Be que sella el vacío permitiendo mantener frío el cristal. Los espesores típicos de esta ventana son en el rango de 8 a 25 μm y por lo tanto los fotones con una energía inferior a 1 keV sufren una fuerte atenuación al atravesarla ($\sim 70\%$) lo que provoca que los elementos con un número atómico inferior a 11 (Na) no pueden ser detectados. Por lo tanto, la ventana del detector constituye un límite de la eficiencia del detector para bajas energías. En algunos casos, para detectar elementos ligeros, se puede trabajar con detectores sin ventana o con ventana fina de nitruro de silicio que reducen la absorción de los rayos X. El límite de eficiencia del detector para energías altas es debido al espesor del cristal, esto se debe a que los rayos X más energéticos atraviesan el cristal de manera que no hay una ninguna absorción de los mismos. Normalmente la eficiencia de un detector SDD decrece drásticamente para energías superiores a 30 keV, por lo tanto se pueden detectar las líneas K de los elementos con número atómico hasta 56 (Ba). Para elementos más pesados, se utilizan las líneas L, aunque, a partir de $Z = 65$, se pueden observar también las M en el espectro.

En un espectro, los rayos X característicos no aparecen como líneas sino como picos gaussianos de una determinada anchura, es decir que las cuentas asociadas con los fotones de una cierta energía, que

1.4 Detección de rayos X

normalmente deberían terminar en un único canal, se distribuyen en varios canales adyacentes. La formación de estos picos se debe a las fluctuaciones estadísticas del número de pares electrón-hueco que se generan cuando un fotón de una cierta energía entra en el detector. Otros fenómenos, debidos a las características del detector, que contribuye a complicar la interpretación de los espectro de rayos X son los picos de escape, los picos suma y las colas de baja energía de los picos.

Los picos de escape son picos que aparecen a la izquierda de un pico intenso correspondiente a las líneas K o L de un constituyente mayoritario de la muestra. Para un detector de SDD tienen una energía 1.742 keV (energía de la línea K del Si) menor que la del pico que lo genera. Cuando un fotón incide en el detector es absorbido por efecto fotoeléctrico, más frecuentemente por interacción con la línea K del Si; al desexcitarse el átomo emite rayos X característicos, si bien normalmente éstos son absorbidos en el volumen del cristal de forma que la energía del fotón inicial es recogida totalmente por el cristal detector. Sin embargo, si la excitación del átomo de Si sucede en las proximidades de la superficie del cristal, existe la probabilidad de que el fotón de 1.742 keV escape sin depositar su energía en el detector, dando lugar al pico de escape.

Los picos suma aparecen por la incapacidad de los equipos electrónicos de separar pulsos coincidentes en el tiempo. Si el intervalo de tiempo entre dos rayos X detectados es menor que el tiempo de formación del pulso electrónico del amplificador, los dos pulsos serán sumados juntos dando lugar a un pico que suma las dos energías. Pueden reducirse con sistemas anti pile-up, aunque una fracción de sucesos relacionados con la llegada de fotones en intervalos inferiores al tiempo de resolución de carga en el cristal sólo podrían ser reducidos disminuyendo la tasa de recuento.

Las colas de baja energía de los picos son debidas a distintos procesos de colección incompleta de carga y aparecen por lo tanto a la izquierda de los picos.

Estos fenómenos se muestran en el espectro de la figura 1.11 de un patrón de bronce adquirido con un detector SDD con un área activa de 25 mm² y espesor de 450 μ m, irradiado con un tubo de rayos X.

1. Fluorescencia de rayos X

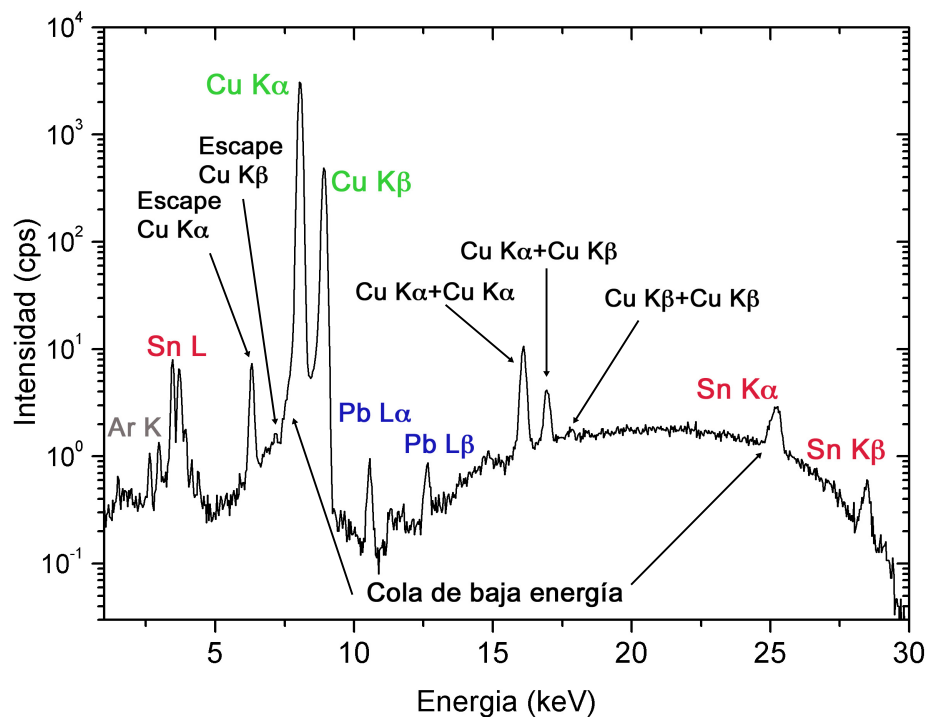


Figura 1.11: Efecto del sistema de detección en un espectro de XRF.

Espectro de un patrón de bronce, donde se observan los picos suma, los picos de escape y las colas de baja energía.

1.5 Procedimiento de cuantificación en micro-XRF

El análisis cuantitativo en el ámbito de los estudios científicos aplicado al patrimonio es particularmente relevante porque permite obtener informaciones que son directamente comparables con otros datos obtenido por otras técnicas y para objetos parecidos, permitiendo así crear una especie de base de datos disponible para los investigadores de cualquier parte del mundo.

Cuantificar los datos mediante la técnica de XRF significa encontrar una relación entre las intensidades medidas de los rayos X característicos y las concentraciones de los elementos presentes en la muestra que se está estudiando. Este proceso depende también de la intensidad

1.5 Procedimiento de cuantificación en micro-XRF

de la fuente de excitación, la composición total de la muestra, la auto-absorción y los efectos de matriz. El análisis de muestras no preparadas, como ocurre en el campo arqueométrico, presenta un desafío adicional a causa de la presencia de un número de efectos que en otros tipos de materiales se reducen como son la heterogeneidad de la muestra y la irregularidad de la superficie.

- Los efectos debidos a la heterogeneidad de la matriz se manifiestan en la dependencia de la intensidad de los rayos X característicos de un elemento con su distribución en la muestra y del tamaño de partículas e influyen por lo tanto en la determinación de su composición. Estos efectos de heterogeneidad son difíciles de eliminar, pero se pueden reducir realizando medidas de una zona suficientemente grande de la superficie de la muestra o analizando varias zonas distintas de la muestra y comprobando la reproducibilidad de los resultados.
- Los efectos de irregularidad superficial aparecen muchas veces en el análisis de los materiales arqueológicos y geológicos. Las intensidades de los rayos X detectados en las zonas de análisis afectadas por problemas geométricos son sistemáticamente inferiores a las intensidades detectadas en muestras planas [22]. Una manera de reducir este efecto es el uso de un microscopio que nos ayude a elegir el punto de análisis de manera que sea lo más plano y liso posible, y gracias a la utilización de dos láseres a posicionarnos cuidadosamente sobre la zona seleccionada. El uso de un microhaz también ayuda a superar este problema, ya que un haz de unas decenas de micrómetros incide sobre una zona muy reducida de la muestra y por lo tanto resulta más fácil de encontrar una zona libre de irregularidades de dimensiones reducidas.

Las muestras analizadas en el ámbito arqueométrico son muestras que presentan normalmente un espesor considerable y se denominan muestras gruesas ya que su espesor es mayor que un valor límite (llamado saturación de espesor) por encima del cual no se observa ningún aumento de la intensidad de la radiación característica al aumentar del espesor de la muestra y se han desarrollado diversos métodos de cuantificación específico para este tipo de blancos.

1. Fluorescencia de rayos X

El programa QXAS: Hasta ahora el programa de cálculo más utilizado por la comunidad científica que se ocupa de análisis de fluorescencia de rayos X aplicados al patrimonio es el programa QXAS (Quantitative X-ray Analysis System), de acceso libre desarrollado por la IAEA (International Atomic Energy Agency) en su versión para DOS o para entorno gráfico de Windows (WinQxas) [23].

Este programa que se desarrolló inicialmente en Fortran en 1987, ha sido mejorado e implementado con diversos paquetes hasta llegar a su última versión en 2005. El ajuste de los espectros se realiza con la subrutina AXIL (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-squares fitting). Se pueden utilizar varios métodos para el procedimiento de cuantificación y todos ellos tienen tres etapas:

1. Condiciones experimentales: caracterización de las fuentes de excitación, es decir fuentes anulares radiactivas, blancos secundarios o tubos de rayos X con distintos tipos de ánodos y de voltaje; las características del detector (área activa, espesor del cristal, colimadores, filtros, capa muerta, etc.), la geometría empleada (ángulo de excitación, *take-off*, etc.).
2. Utilización de patrones: bajo las mismas condiciones experimentales que las muestras a estudiar se analiza un grupo de patrones certificados. De esta manera se definen las constantes instrumentales y la sensibilidad que permitirán cuantificar en el paso sucesivo las muestras teniendo en cuenta los factores de absorción.
3. Cálculo de concentraciones en muestras desconocida: permite obtener la concentración de los elementos presentes en la muestra a partir de las áreas netas de los picos característicos comparándolos, mediante un proceso iterativo, con los valores obtenidos mediante el análisis de patrones.

El método de cuantificación que se ha utilizado en el presente trabajo es el método de las sensibilidades elementales, en el que se determina la sensibilidad de las líneas características de los elementos presentes en los patrones de composición similar a las muestras que se pretende analizar, teniendo en cuenta la absorción en la propia matriz. La curva de sensibilidad calculada se utiliza para determinar las concentraciones

1.5 Procedimiento de cuantificación en micro-XRF

de los elementos presentes en las muestras desconocidas. Con este método se pueden cubrir amplias gamas de concentración con buena precisión y permitir corregir los efectos de matriz. Para obtener buenos resultados se tiene que utilizar patrones muy parecido en composición a la matriz de la muestras desconocidas.

Disponemos de varios patrones de aleaciones de oro que se han fabricado en distintos talleres de orfebrería y que han sido analizados por ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) y PIXE; la concentración nominal de estos patrones viene indicada en la tabla 1.2.

Patrón	Au wt. %	Ag wt. %	Cu wt. %
96-2-2	95.98	1.99	2.02
93-5-2 (*)	93.2	5.2	1.9
90-8-2	90.01	7.95	2.04
75-15-10 (**)	75	15	10

Tabla 1.2: Concentración nominal de los patrones de oro. Las concentraciones están expresadas en % en peso. Las incertidumbres relativas son del orden de 0.01 % para los análisis de ICP. (*) muestra analizada por PIXE, las incertidumbres consideradas son del orden del 1 % para Au y < 3 % para Ag y Cu. (**) Patrón certificado por la empresa Goodfellow.

Con los espectros de estos patrones se realiza una calibración en energía. Se pueden introducir las líneas características por separado K_{α} y K_{β} o juntas de manera que se mantiene fija su intensidad relativa. Tiene en cuenta también los picos de escape, suma y permite definir los picos de difracción coherente e incoherente. El programa, por defecto ajusta los picos del espectro mediante una función gaussiana ya que normalmente los picos de fluorescencia son gobernados por una estadística Poissoniana, pero es posible seleccionar los picos para los cuales se requiere un ajuste voigtiano o un ajuste gaussiano al cual se le añade un factor de corrección. Este factor de corrección se usa para picos muy intensos, donde se observa una cola a baja energía y donde el fondo es más alto que en otros casos (por ejemplo el fondo es más alto en la K_{α} que en la K_{β}) debido normalmente a una incompleta recolección de carga o a picos satélites.

El fondo puede ser ajustado mediante diferentes funciones, normal-

1. Fluorescencia de rayos X

mente se usa una función que simula un fondo con cambios suaves de intensidades (*smooth filter*). El modelo exponencial se usa preferentemente en los casos en los cuales el fondo presenta una fuerte curvatura o cuando el nivel varía mucho. El modelo lineal por otro lado se suele utilizar cuando los cambios no son muy evidentes o en los casos en los cuales se define una ROI (*Region Of Interest*) muy pequeña.

Una vez definidos estos parámetros el programa ajusta el espectro mediante el método de mínimos cuadrados, cambiando los parámetros de forma iterativa hasta que la diferencia entre los dos últimos *Chi-cuadrados* obtenido no sea inferior a un valor definido por el usuario o hasta alcanzar el número de iteraciones establecidas. Normalmente no se acepta un ajuste con un Chi-cuadrado mayor que 3 en espectros simples y no mayor de 5 en los casos de matrices complejas. Un ejemplo de ajuste de un patrón de oro con el programa WinQxas se muestra en la figura 1.12.

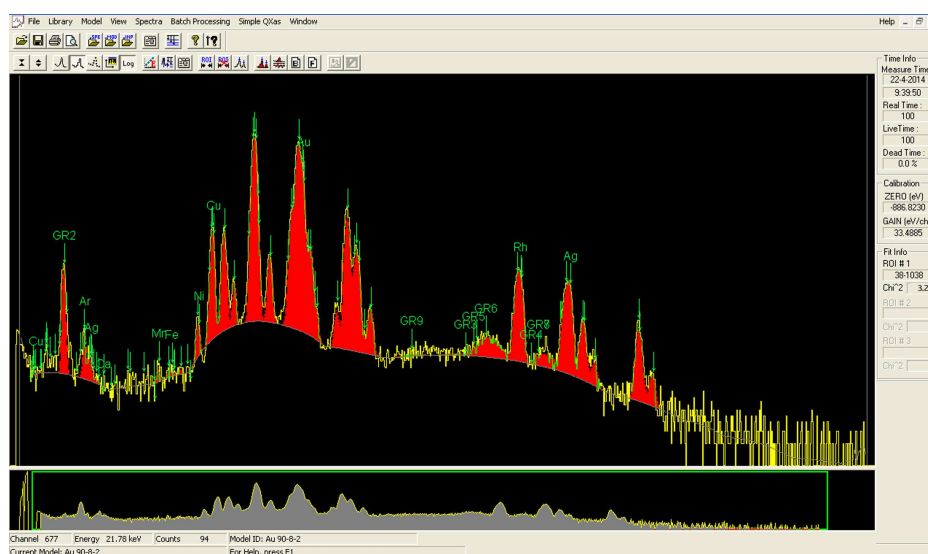


Figura 1.12: Ajuste de los espectros con el programa WinQxas.

Captura de pantalla del ajuste de un espectro de una aleación de oro tomado con un tubo microfocalizado de Rh, con un voltaje de 50 kV.

A continuación, se introduce la composición, incertidumbre y las con-

1.6 Técnicas microanalíticas complementarias

diciones experimentales de los patrones certificados, estando limitado a un máximo de 15 patrones; con estos datos el programa calcula la sensibilidad para los rayos X de cada elemento mediante la expresión:

$$S_x(E_i) = \frac{N_x(E_i) \cdot A}{t \cdot I \cdot C_x} \quad (1.12)$$

donde N_x es el área del pico del elemento x , t es el tiempo corregido (*live time*) de adquisición del espectro, I es la corriente del tubo, C_x es la concentración del elemento x y A es un factor de corrección de absorción que es función de la concentración de todos los elementos presentes en la muestra:

$$A_x(I, C_x, C_i, C_{\text{darkmatrix}}) = (1 - e^{-a\rho l}) \cdot \frac{1}{a} \quad (1.13)$$

donde ρ es la densidad del elemento, l es el espesor de la capa de átomos que atenúan los rayos X y a depende del ángulo de incidencia ϕ , del ángulo del detector ψ y del coeficiente de atenuación másico de la muestra según la formula:

$$a(C_x, C_i, C_{\text{darkmatrix}}) = \frac{\mu_m(E_0)}{\sin\phi} + \frac{\mu_m(E_i)}{\sin\psi} \quad (1.14)$$

donde E_0 es la energía de excitación promedio y E_i es la energía de la línea característica del elemento x de la matriz.

De esta manera es posible calcular el porcentaje en peso de los elementos presentes en la muestra desconocida utilizando la curva de sensibilidad calculada para los elementos presentes en los patrones (en nuestro caso Au-Ag-Cu) y a través de la ecuación 1.12.

1.6 Técnicas microanalíticas complementarias

Otras técnicas utilizadas en este trabajo de tesis han sido la técnica SEM (Scanning Electron Microscopy) y PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Estas difieren de la técnica de XRF por la fuente empleada para excitar los átomos que constituyen las muestras. En el primer caso se utilizan electrones de unos keV (voltage máximo 30 kV), mientras en el segundo caso se utilizan protones de unos MeV (normalmente hasta 3 MeV).

1. Fluorescencia de rayos X

SEM-EDX

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se basa en el uso de haces de electrones en vacío en lugar de la luz visible como en el caso de un microscopio óptico. El SEM es capaz de proporcionar imágenes con un aumento de hasta 20000x, caracterizadas por un alto grado de definición y que presentan una elevada tridimensionalidad, estas imágenes son obtenidas con los electrones secundarios. Se necesita que la muestra sea conductora, en caso contrario se recubre la superficie con una fina capa de carbono u oro. Estos microscopios suelen tener también incorporado un detector semiconductor de rayos X. El sistema SEM-EDS combina la información morfológica proporcionada por la microscopía electrónica de barrido con las informaciones cualitativas y cuantitativas de los rayos X. Una de las ventajas de esta técnica es la de obtener la distribución de los elementos presentes en la superficie mediante mapas superficiales de las zonas analizadas además de poder detectar elementos ligeros como carbono y oxígeno.

Microsonda PIXE

En las instalaciones del Centro Nacional de Aceleradores (CNA) de Sevilla una de la líneas del acelerador Tandem de 3 MV dispone de una microsonda de protones [24]. Mediante el uso de un triplete de cuadrupolos se focaliza el haz a unas 4 μm . Existe además la posibilidad de mover magnéticamente el haz permitiendo así la obtención de mapas elementales de composición de las muestras. La cámara de vacío de la microsonda está dotada de varios detectores que permiten realizar varios análisis y de un portamuestra que puede alojar varias muestras a la vez.

Ambas técnicas presentan una buena resolución espacial, pero difieren de la técnica de micro-XRF en tres factores que pueden ser relevantes a la hora de entender la elección de la XRF por los análisis aplicado al patrimonio:

- a) Penetración del haz en la materia. El rango de penetración de las partículas cargadas es determinado por la pérdida gradual de energía que se produce como resultado de muchas colisiones inelástica del proyectil con los átomos del material. En muestras de densidad entre media y alta, para haces focalizados de electrones

1.6 Técnicas microanalíticas complementarias

entre 15 – 30kV aumenta el diámetro del volumen de interacción, en forma de *pera*, dentro del material entre 1 – 5 μm (Fig 1.13). Para los haces de protones, la dispersión no es tan importante, mientras que es despreciable en el caso de haces de fotones. Por otro lado el poder de frenado de los protones en la materia es mayor que el de los rayos X, por tanto su capacidad de penetración es inferior.

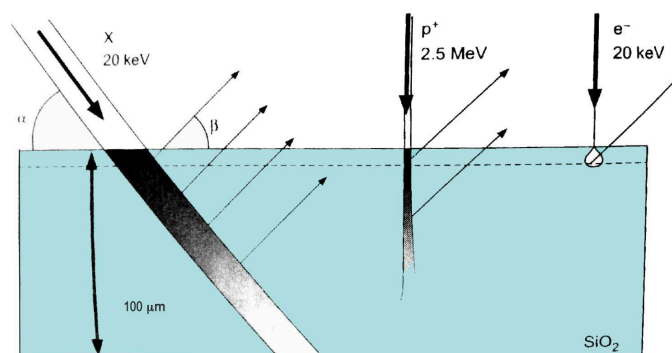


Figura 1.13: Diferencia entre un haz de fotones, protones y electrones. Capacidad de penetración de un haz de fotones de 20keV, un haz de protones de 2,5MeV y un haz de electrones de 20 keV dentro de un blanco de SiO₂ de 100 μm de espesor. Gráfica adaptada desde [11].

- b) Alteración de la muestra analizada. Como se ha descrito anteriormente tanto el microscopio electrónico como la microsonda de partículas operan en vacío para poder lograr un tamaño de haz muy pequeño comparado con otras técnicas. Esto supone limitaciones respecto al tamaño de la muestra que puede ser analizada (la cámara tiene dimensiones reducidas) y respecto al tipo de material, es decir muestras muy frágiles o con elementos volátiles no pueden soportar las condiciones de presión en el interior de la cámara.

Además, si la muestra es aislante hay que metalizarla alterando así de forma irreversible la muestra, así que en estos casos no es posible utilizar la técnica SEM-EDS en el ámbito de los bienes culturales.

1. Fluorescencia de rayos X

En el caso de la técnica PIXE no hace falta realizar este recubrimiento, si no que se suele utilizar un cañón de electrones para neutralizar la acumulación de carga positiva sobre la muestra. En la microsonda de protones, al tener un haz focalizado en la zona de impacto se produce un aumento local de temperatura que en algunos casos puede causar estrés mecánico a las muestras (micro fusiones, grietas, agujeros, etc.). En otros casos, como por ejemplo en vidrios y cerámicas se evidencian cambios de color en las muestras; esto es debido a defectos que se forman en la red cristalina en la que el electrón ocupa una vacante aniónica de la red. Los electrones eyectados de los átomos durante el análisis viajan por el sólido hasta quedar atrapados en estas vacantes, alterando la frecuencia de color absorbido y emitido por el material. Este fenómeno es generalmente reversible ya que es suficiente exponer estas muestras a calor o a la radiación UV (incluso exponerlo a radiación solar) para que estos electrones vuelvan a su estructura original.

- c) Accesibilidad de la técnica. En el ámbito de los estudios aplicados al patrimonio la accesibilidad es una característica muy importante. Se define por accesibilidad el grado en el que todas las personas pueden utilizar un objeto, visitar un lugar o acceder a un servicio. En este sentido las técnicas que prevén el uso de instrumentación no-portátil o no-movibles presentan baja accesibilidad ya que no siempre los objetos de interés cultural pueden ser trasladados al laboratorio, bien por razones prácticas o por razones de seguridad en el caso de objetos muy valiosos. Además tanto la técnica PIXE como el SEM hacen uso de instrumentación muy delicada y que tiene un elevado coste de funcionamiento, por lo tanto los análisis tendrán unos costes más elevados que los llevado a cabo mediante XRF.

Equipos experimentales de XRF

2.1 Introducción

Los equipos de fluorescencia de rayos X han sido producidos y desarrollados por varias empresas de instrumentación analítica en todo el mundo (Bruker Corporation, Oxford Instruments, Thermo Scientific etc.). Estas empresas suministran equipos de XRF para distintas aplicaciones y usos proporcionando una amplia gama de productos, tales como equipos de XRF de laboratorio, portátiles y de micro-haces. Entre ellos cabe destacar los nuevos espectrómetros XRF “de mano” (*handheld* en inglés) que presentan dimensiones mínimas (unos 30 cm de largo) y un sistema de cuantificación integrado con el que se pueden obtener resultados cuantitativos en pocos segundos. En estas circunstancias, es fácil por lo tanto que surja la pregunta: ¿por qué diseñar y desarrollar equipos propios de XRF si hay disponibles muchos tipos de espectrómetros comerciales?

Entre las ventajas de diseñar y desarrollar en nuestro laboratorio un equipo de XRF se pueden destacar las siguientes:

2. Equipos experimentales de XRF

- i) diseñar un equipo para una aplicación particular (análisis de metales, o de muestras biológicas o pinturas, etc.) permite elegir las características de los componentes (tubos, detectores, sistemas de colimación, etc.) que constituyen el dispositivo y que permitirán por tanto optimizar las prestaciones en este ámbito respecto a los equipos comerciales que suelen ser diseñados para múltiples propósitos. Diseñar un dispositivo para una aplicación concreta permite satisfacer muchos aspectos relacionados con la calidad y la rapidez de las medidas de un determinado objeto, se presta de este modo mucha más atención al sistema de posicionamiento de la muestra, a la localización de la zona de análisis y al control de los parámetros básicos de funcionamiento de los equipos.
- ii) los equipos comerciales son sistemas cerrados y no pueden ser modificados por parte de los usuarios. Al diseñar un equipo propio el sistema es abierto y flexible, pudiendo ser modificado de una manera más sencilla, rápida y económica. Por esta razón los equipos desarrollados en un laboratorio suelen ser más aptos para el uso en la investigación.
- iii) los equipos comerciales presentan un coste más elevado que los equipos propios, en los cuales el coste de montaje y de comprobaciones técnicas son asumidos por los propios investigadores.

En nuestro caso, disponer de equipos portátiles de análisis no destructivo puede representar la diferencia entre tener la posibilidad, o no, de poder llevar a cabo una campaña de medidas sobre objetos que, por su valor o características intrínsecas, no pueden ser trasladados al laboratorio. Ésta fue la principal motivación por la cual se desarrollaron dos equipos portátiles que, por sus características, pueden ayudar a solucionar distintos problemas en el ámbito del estudio de muestras arqueológicas, además de proporcionar una herramienta versátil en los análisis de aquellos objetos que no pueden ser trasladados de su emplazamiento de exhibición o almacenaje.

En este capítulo se describirá el montaje experimental de estos dos equipos, uno en modalidad macro-haz y otro en modalidad micro-haz, y se presentarán sus características técnicas y especificaciones.

2.2 Dispositivo experimental compacto de XRF portátil

El grupo de investigación de Física Nuclear Aplicada de la Universidad de Sevilla y del CNA que se dedica al estudio del Patrimonio Cultural posee una larga tradición en el ámbito de los análisis no destructivos aplicados a objetos de interés histórico-artístico. Aprovechando la experiencia adquirida a lo largo de los años en el análisis de distintos materiales y objetos, se decidió desarrollar un nuevo equipo de XRF portátil como parte del trabajo de tesis doctoral. El objetivo para el desarrollo de este nuevo montaje experimental ha sido disponer de un sistema robusto, compacto, versátil y de dimensiones reducidas; donde los componentes puedan ser fácilmente intercambiados y modificados garantizando así un montaje simple y rápido; todos los componentes del equipo caben en una caja de $100 \times 40 \times 40 \text{ cm}^3$ y puede ser ensamblados en pocos minutos. Además, el uso de un macro-haz permite un análisis representativo de superficies no homogéneas, además se puede utilizar bajo diferentes condiciones de trabajo, incluido el trabajo de campo, donde el espacio suele ser muy reducido y no confortable.

En las siguientes secciones de este capítulo se describirá el montaje experimental del equipo compacto de XRF portátil y sus características técnicas.

2.2.1 Descripción del equipo

El equipo compacto de XRF portátil que se muestra en la figura 2.1, consiste en un tubo de rayos X de la marca Amptek (modelo *Mini X*) de dimensiones muy reducidas ($18 \times 6 \text{ cm}^2$ y 280 g) que incluye la fuente de alimentación y el sistema de control que se comunican con un ordenador mediante un conector USB. El tubo de baja potencia está equipado con un ánodo de tungsteno (W), una ventana de Be de $500 \mu\text{m}$ y puede trabajar con un voltaje y una corriente máximos de 40 kV y 0.2 mA. Este sistema de excitación presenta una selección de distintos filtros (Al, Cu, Mo, Ag, W) que permiten modificar el espectro primario. El diámetro del haz sobre la muestra depende de la distancia de trabajo (alrededor de 20 mm) y de la geometría del colimador utilizado (más

2. Equipos experimentales de XRF

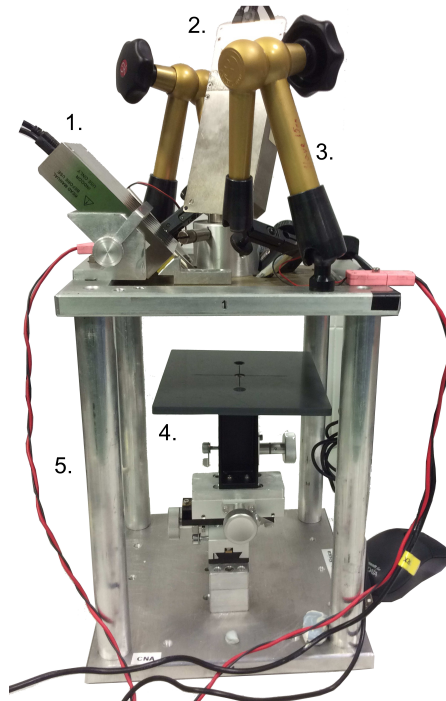
detalles en la siguiente sección 2.2.2). El detector instalado en la cabeza de medida es un detector SDD también de la marca Amptek (modelo X123) que presenta un cristal de Si con un área activa de 7 mm^2 , $500 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor, una ventana de Be de $12.5 \text{ }\mu\text{m}$ y un colimador multicapas como el que se describirá en la sección 2.3. La resolución nominal del detector dada por el fabricante es de 137 eV para la línea K_{α} del Mn (FWHM del pico de 5.9 keV). El sistema de detección incluye un pre-amplificador integrado, un procesador de pulsos, una fuente de alimentación interna y se comunica con un software proporcionado por el fabricante mediante USB. El detector es posicionado a un ángulo de 43° respecto a la dirección del tubo de rayos X y a una distancia de 25 mm de la muestra.

Para marcar la distancia de trabajo y la zona de análisis sobre la muestra se utilizan dos diodos láser de la marca *Edmund Optics* (modelo Micro LDM) montados en dos brazos hidráulicos de la marca Unceta (modelo D4 4015) que permiten colocar los láseres con facilidad, de forma que se superponen en el punto de análisis, además de presentar una gran estabilidad. Gracias a la instalación de este dispositivo de posicionamiento de los láseres es posible trasladar el equipo sin necesidad de desmontarlos, permitiendo así ahorrar tiempo cuando se hagan medidas *in situ*. Para completar el montaje experimental de la cabeza de medida del equipo, una cámara de la marca HP ha sido situada a 45° respecto al tubo de rayos X para visualizar en remoto la zona de análisis y controlar constantemente la distancia a la muestra, garantizando así la seguridad del objeto analizado.

El montaje descrito se sitúa sobre una estructura de soporte fabricada en aluminio que aloja los componentes y proporciona robustez al sistema.

Una plataforma horizontal acoplada a un sistema de posicionamiento micrométrico manual, de la marca Edmund Optics (recorrido máximo 18 cm), permite posicionar rápidamente la muestra en la posición de trabajo. Es posible también sustituir el sistema de posicionamiento manual por un motor de tres ejes (X, Y, Z) de la marca STANDA Ltd. (Vilnius, Lituania) que presenta un recorrido máximo de 25 mm y una resolución de $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ cuando se requiere un posicionamiento más preciso.

2.2 Dispositivo experimental compacto de XRF portátil



(a) *Equipo compacto de XRF.*



(b) *Cabeza de medida.*

Figura 2.1: Equipo experimental compacto de XRF portátil. Imagen (a): 1) Detector SDD, 2)Tubo de rayos X, 3) Brazos hidráulicos de posicionamiento de los láseres, 4) Sistema de posicionamiento micrométrico manual, 5) Soporte de Aluminio. Imagen (b): Detalle de la cabeza de medida del equipo de XRF.

2. Equipos experimentales de XRF

La tabla 2.1 resume las características técnicas del sistema compacto de XRF portátil.

Dispositivo	Marca	Características
Tubo rayos X	Amptek (Mini-X)	Dimensiones: 18x6x2.5 cm ³
		Peso: 280 g Ánodo W Voltaje máximo 40 kV Corriente máxima 0.2 mA
Detector SDD	Amptek (X-123)	Dimensiones: 7x10x2.5 cm ³
		Peso: 180 g Área activa: 7 mm ² Espesor de cristal de Si: 450 μm Ventana Be: 12.5 μm Resolución: 137 eV (5.9 keV)
Alineamiento	Edmund Optics	2 diodos láser
	+	+
Visualización	Unceta	2 brazos hidráulicos
	HP	Webcam
Posicionamiento	Edmund Optics	Plataforma manual X, Y, Z Recorrido: 35 mm Resolución: 1 μm
	Standa Ltd.	Plataforma X, Y, Z Recorrido: 25 mm Resolución: 1 μm

Tabla 2.1: Características del dispositivo compacto de XRF portátil.
Todos los componentes se conectan a un ordenador mediante USB.

2.2.2 Sistema de colimación del haz

El tubo Mini-X presenta a su salida un cono con un ángulo de salida de los rayos X de 120° por lo tanto resulta imprescindible colimar el haz a la salida del tubo, tanto por razones de seguridad como para garantizar la irradiación de la muestra en un área reducida y homogénea. El fabricante proporciona un colimador de latón con un orificio de 2 mm de diámetro

2.2 Dispositivo experimental compacto de XRF portátil

revestido internamente por una lámina delgada de aluminio (Fig. 2.2). Este colimador reduce el ángulo del cono de salida de los rayos X a unos 5° , pero dada la distancia de trabajo a la cual se suele utilizar en los análisis aplicados al patrimonio (20 mm), este sistema de colimación no resulta satisfactorio ya que proporciona un tamaño de haz en la muestra alrededor de 4 mm con un halo importante (Fig. 2.3).



Figura 2.2: Colimadores del tubo de rayos X. El colimador de W ha sido fabricado por la empresa Mecapres, Sevilla.

Por esta razón se decidió fabricar un nuevo colimador, de diámetro inferior realizado a partir de un material con un número atómico más alto, para que absorbiera más la radiación X pero a la vez no añadiera picos contaminantes en el espectro de emisión de la muestra. Se fabricó un colimador de Tungsteno (mismo material que el ánodo) con un diámetro interno de 1.5 mm y una longitud de unos 16 mm, de esta manera ha sido posible disminuir el tamaño del haz sobre la muestra siendo de 3 mm en este caso y el efecto del halo (Fig. 2.3).

Para medir el tamaño del haz y su homogeneidad sobre la muestra se utilizó una película radiocrómica EBT3 (marca Advanced Matherials) normalmente utilizada en el campo de la física médica para fines dosimétricos. La película fue irradiada durante 180 segundos situada a una distancia de 20 mm del tubo de rayos X (distancia de trabajo), los

2. Equipos experimentales de XRF

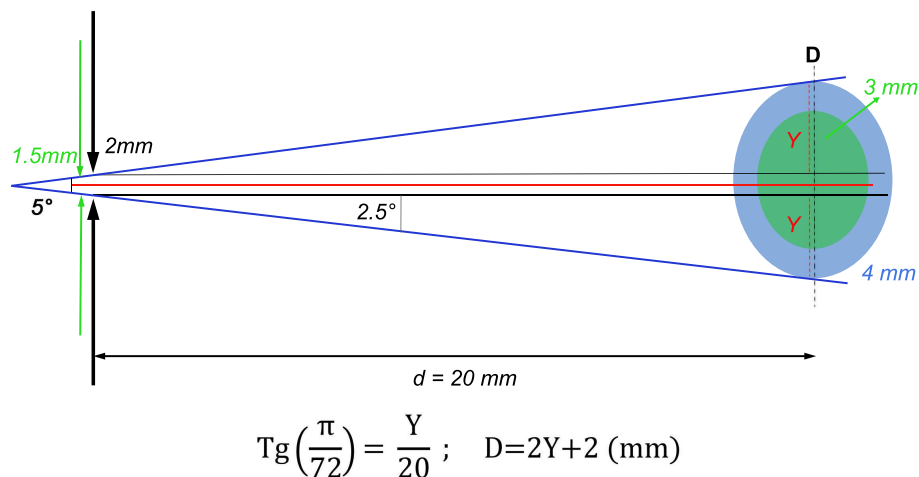


Figura 2.3: Dibujo esquemático del cono de apertura del haz de rayos X del tubo Mini-X. El oval azul representa el tamaño de haz sobre la muestra utilizando el colimador de latón, el de color verde utilizando el colimador de W

resultados se muestran en la figura 2.4

Se observa como el colimador de W produce un tamaño del haz más reducido que el colimador de latón, independientemente de si se ha utilizado o no el filtro de aluminio, es decir se tiene un tamaño de 4.8 y 3.1 mm (sin y con Al) del haz si se utiliza el colimador de W y un tamaño de 5.4 y 3.8 mm con el colimador de latón. El filtro de aluminio además se utiliza para eliminar las líneas L del W (1 mm de Al atenúa un 99.3 % la línea L_{γ} del W, 11.28 keV).

2.2.3 Características del equipo

Para medir la sensibilidad y los límites de detección del equipo compacto de XRF portátil se ha utilizado un patrón de plata con trazas de Cu, Au, Pb, etc., fabricado y certificado en nuestro propio laboratorio y un patrón de vidrio, SRM 1412 de NIST (*National Institute of Standard and Technology*). Para la sensibilidad se han utilizados los valores obtenidos con el programa WinQxas empleado la ecuación 1.12, mientras que para

2.2 Dispositivo experimental compacto de XRF portátil

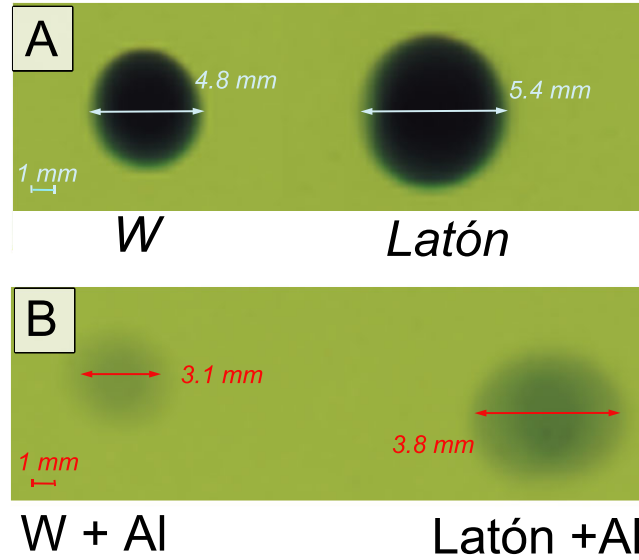


Figura 2.4: Medida del tamaño del haz. Resultado de la irradiación de la película radiocrómica durante 180 s, utilizando el colimador de W y el colimador de latón. La imagen A muestra el perfil del haz para ambos colimadores sin el uso de filtros. La imagen B muestra la película irradiada con los colimadores y el filtro de Al de 1 mm de espesor.

el cálculo del límite de detección (LOD del inglés *Limit of Detection*) se ha utilizado la ecuación 2.1 [25, 26].

$$LOD_x = c_x \frac{k\sqrt{N_b}}{N_x(E_i)} \quad (2.1)$$

donde c_x es la concentración del elemento x en la muestra, N_b es el área neta de fondo por debajo del pico, N_x es el área neta del pico de energía E_i en el patrón y k es una constante entera que depende del nivel de confianza estadística considerado; en este caso $k = 3$ y corresponde a un nivel de confianza estadística del 99 %.

Las medidas han sido efectuadas utilizando el colimador de W y el filtro de Al de 1 mm, con una corriente de 0.130 mA, un voltaje de 30 kV y un tiempo de medida de 300 segundos.

2. Equipos experimentales de XRF

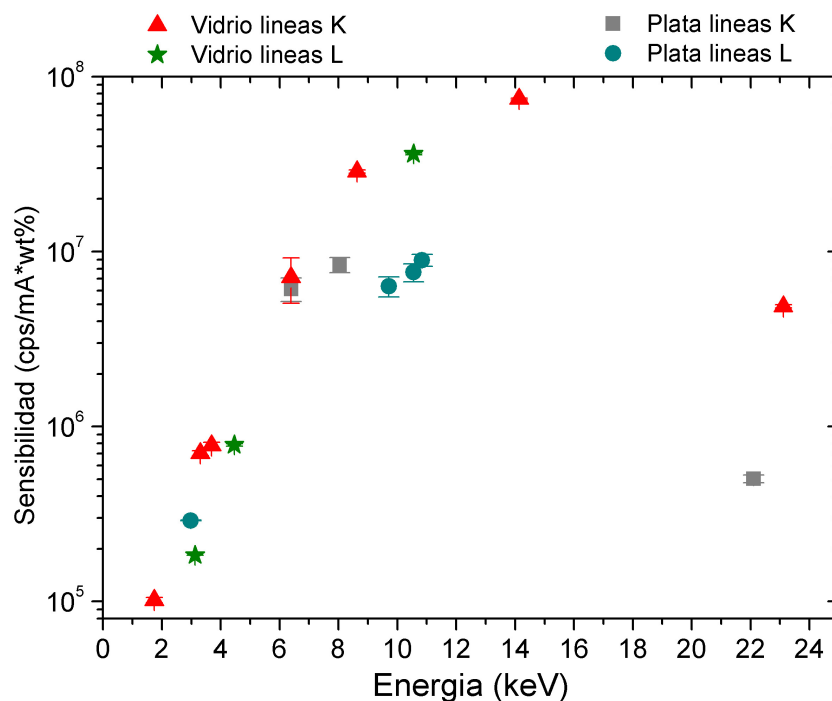


Figura 2.5: Sensibilidad de las líneas K y L para una matriz de plata y una matriz de vidrio del espectrómetro compacto de XRF portátil.
Condiciones experimentales: filtro de Al (1 mm de espesor), colimador W, 30 kV, 0.130 mA, 300 s.

La figura 2.5 muestra la sensibilidad analítica del espectrómetro XRF por las líneas K y L de varios elementos en la matriz de plata y en la de vidrio. Los elementos con un número atómico entre 26 y 48 (Fe – K_{α} , 6.4 keV hasta Cd – K_{α} , 23.1 keV) presentan una sensibilidad de las líneas K entre $10^5 - 10^8$ cps/(mA*wt. %), mientras que los elementos con número atómico superior a 50 (Sn, $L_{\alpha} = 3,44$ keV) pueden ser bien detectados utilizando la línea L. La disminución de la sensibilidad de la línea K para los elementos más pesados se debe al elevado nivel de fondo de bremsstrahlung en la zona de alta energía del espectro, a la reducción de la eficiencia del detector y a la relativamente baja energía de excitación del tubo (voltaje aplicado 30 kV).

2.2 Dispositivo experimental compacto de XRF portátil

Estos mismos datos han sido utilizados para calcular el límite de detección de varios elementos en las dos matrices. Los resultados presentan la misma tendencia vista para la sensibilidad y se detalla en la tabla 2.2

LOD (ppm)			
	<i>Patrón E</i>	<i>Vidrio</i>	<i>Energía</i>
	<i>de Ag</i>	<i>SRM 1412</i>	<i>(keV)</i>
Fe(Kα)	(14 ± 5)·10		6.39
Cu(Kα)	(25 ± 1)·10		8.04
Zn(Kα)		(5 ± 0.2)·10	8.63
Sr(Kα)		(3 ± 0.1)·10	14.14
Ag(Kα)	(4.3 ± 3.5)·10 ³		22.10
Cd(Kα)		(35 ± 1)·10	23.11
Cd(Lα)		(17 ± 4)·10 ³	3.13
Ba(Lα)		(27 ± 1)·10 ²	4.46
Au(Lα)	(6 ± 1)·10		9.71
Pb(Lα)	(10 ± 0.4)·10	(4 ± 0.2)·10	10.55
Bi(Lα)	(1.5 ± 1.0)·10 ²		10.84

Tabla 2.2: Límite de detección del equipo compacto de XRF portátil.

Condiciones experimentales: filtro de Al de 1 mm de espesor, colimador W, 30 kV, 0.130 mA, 300 s.

Estos resultados tienen carácter estimativo, ya que la sensibilidad y el límite de detección del equipo varían según las condiciones de medida (voltaje, corriente, etc.) y el tipo de matriz de la cual están compuestas las muestras analizadas, como podemos observar al comparar los resultados del Pb en ambas muestras.

La tabla 2.3 recoge los resultados obtenidos de la cuantificación, utilizando el método de las sensibilidades elementales, del patrón E de plata analizado con el equipo compacto de XRF portátil.

Los resultados mostrados anteriormente demuestran como el equipo compacto de XRF portátil desarrollado en el laboratorio de CNA en el ámbito de esta tesis doctoral es un instrumento válido para las medidas de objetos arqueológicos, en particular cuando sea necesario realizarlo *in situ*, con rapidez en las medidas y facilidad de manejo. Este equipo ha sido empleado hasta hora en numerosas campañas de medidas que se han llevado a cabo en los últimos dos años, analizando varias

2. Equipos experimentales de XRF

	Fe	Cu	Ag	Au	Pb	Bi
	(wt. %)					
PIXE	0.117 (3)	0.461 (6)	98.8 (8)	0.43 (10)	0.117 (6)	0.062 (6)
XRF	0.110 (11)	0.462 (19)	99.0 (3)	0.44 (3)	0.091 (7)	0.025 (5)
<XRF>	0.117 (4)	0.47 (5)	98.8 (7)	0.36 (3)	0.123 (12)	0.031 (5)
14 medidas						

Tabla 2.3: Resultados obtenidos de la cuantificación del patrón E de plata analizado con el equipo compacto de XRF portátil. Las incertidumbre absolutas se indican entre paréntesis.

colecciones numismáticas de plata; en particular ha sido utilizado para el análisis de monedas pertenecientes al Museo Arqueológico Nacional, al Istituto de Valencia de don Juan y a la Casa de la Moneda en Madrid.

2.3 Dispositivo experimental del sistema de micro-XRF portátil

El sistema de micro-XRF portátil que se ha desarrollado en el laboratorio de Fluorescencia del Centro Nacional de Aceleradores se basa en el montaje experimental de varios componentes (tubo, policapilar, detector, etc.) según el esquema mostrado en la figura 2.6.

2.3.1 Descripción del equipo

Se ha denominado *cabeza de medida* al bloque donde se alojan los diferentes dispositivos que forman el sistema de micro-XRF: la fuente de excitación y el sistema de detección del espectrómetro, así como los láseres, la cámara y la fibra óptica; están montados en un marco con forma cóncava para crear una geometría sólida de excitación/detección de 90°/45° respectivamente y una buena estabilidad del sistema (Fig. 2.7, A).

El tubo microfocalizado de rayos X de baja potencia (30 W) tiene un ánodo de rodio comercializado por la empresa *iMOXS, IFG Institute for Scientific Instrument* (Berlin, Alemania). El tubo está refrigerado mediante aire y puede trabajar con un voltaje y corriente máxima de

2.3 Dispositivo experimental del sistema de micro-XRF portátil

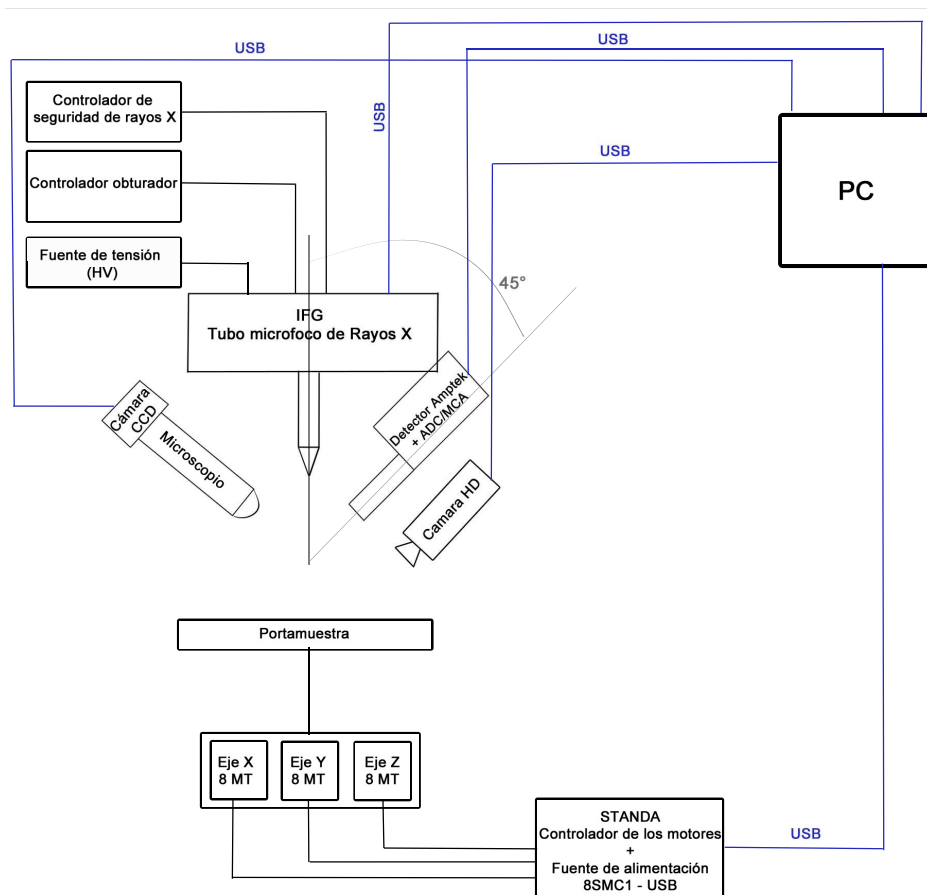


Figura 2.6: Dibujo esquemático del dispositivo experimental de micro-XRF portátil. El sistema desarrollado en el CNA presenta un sistema de conexión mediante USB.

50 kV y 0.6 mA respectivamente, ambos controlados mediante una unidad de control (el peso del sistema de irradiación es alrededor de 8 kg). El tubo presenta adicionalmente un juego de distintas láminas (Al y V/Ni) que pueden ser utilizadas para filtrar el espectro policromático después de atravesar la ventana de Be (0.1 mm de espesor) del tubo. Además, la fuente de rayos X está equipada con un módulo de obturación que permite bloquear la salida de la radiación y con un controlador de

2. Equipos experimentales de XRF

temperatura que mantiene la estabilidad de la fuente de rayos X.

El haz primario generado por el tubo es focalizado mediante el uso de una lente policapilar (Fig. 2.7) acoplada al tubo en la dirección de salida de los rayos X. Esta lente policapilar presenta una distancia focal de entrada (IFD) de 39.6 mm entre la fuente de rayos X del tubo y la ventana de entrada del policapilar y una distancia focal de salida (OFD) de 10.7 mm, que proporciona un tamaño nominal de haz sobre la muestra de alrededor de 50 μm .

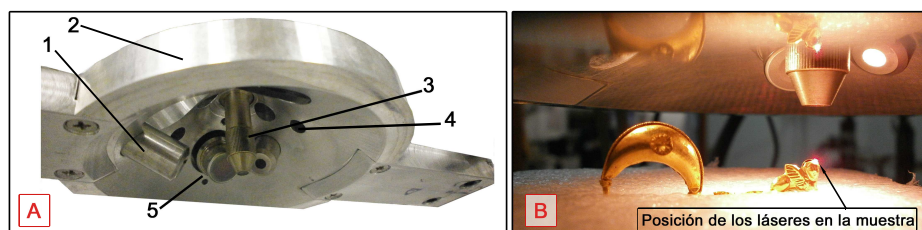


Figura 2.7: Detalle de la cabeza de medida del espectrómetro micro-XRF portátil. La imagen (A) muestra 1) fibra óptica, 2) marco donde se alojan los componentes de la cabeza, 3) lente policapilar, 4) lugar donde se sitúan los diodos láser y 5) detector SDD. La figura (B) muestra la colocación del punto de análisis utilizando los láseres.

Para detectar la radiación característica emitida por la muestra irradiada se utiliza un detector de deriva de silicio *Super SDD* comercializado por Amptek que presenta una resolución nominal de 126 eV (a la energía de 5.9 keV, línea K_{α} del Mn) situado a 45° respecto al tubo de rayos X (Fig. 2.7). El cristal del detector tiene un área activa de 25 mm² y un espesor de 500 μm y una ventana de Be de 8 μm . Este detector presenta un colimador interno multicapas compuesto de un soporte de 100 μm de tungsteno (W) al cual se superpone una primera capa de 35 μm de cromo (Cr), una segunda de 15 μm de espesor de titanio (Ti) y finalmente una tercera capa de 75 μm de aluminio (Al). Esta sucesión de elementos, en orden decreciente de número atómico, permite eliminar los picos de fluorescencia que se puedan producir por interacción de los rayos X producidos por la muestra con los elementos del colimador.

Con la ayuda de una lámina fluorescente se posicionan dos microdiodos láseres, de esta forma se localiza fácilmente la distancia focal

2.3 Dispositivo experimental del sistema de micro-XRF portátil

de salida (OFD) entre la ventana de salida del policapilar y la muestra. Un microscopio óptico (modelo VZM 1000i con un aumento desde 2,5X hasta 10X) acoplado con una cámara CCD (modelo EO-0413C), ambos de la marca Edmund Optics, permiten visualizar la zona de la muestra que se va a analizar, la cuál presenta dimensiones muy reducidas, también ayuda a comprobar que los diodos láseres estén perfectamente superpuestos, garantizando así el correcto alineamiento del sistema, por ultimo una cámara de alta definición HD, montada a 45° respecto a la normal del plano de análisis, proporciona una imagen de las dimensiones reales de la muestra, manteniendo un buen nivel de detalle.

La tabla 2.4 resume las características de los componentes del equipo experimental de micro-XRF portátil.

Dispositivo	Marca	Característica
Tubo rayos X	iMOX (tubo microfocalizado)	Peso: 8 kg
		Ánodo Rh
Detector SDD	Amptek (Super SDD)	Filtros: Al, V/Ni
		Voltaje máximo 50 kV
		Corriente máxima 0.6 mA
		Dimensiones: 7x10x2.5 mm ³
		Peso: 180 g
Alineamiento	Edmund Optics	Area activa: 25 mm ²
		Espesor del cristal de Si: 500 μm
Visualización	Edmund Optics HP	Ventana Be: 8 μm
		Resolución: 126 eV (5.9 keV)
Posicionamiento	Standa Ltd.	2 diodos láser
		Microscopio + Cámara CCD
		Webcam
Posicionamiento	Standa Ltd.	Plataforma motorizada X, Y, Z
		Recorrido: 55 mm
		Resolución: 1 μm

Tabla 2.4: Características del dispositivo de micro-XRF portátil. Todos los componentes se conectan a un ordenador mediante USB.

La cabeza de medida del micro-XRF portátil está fijada a un marco horizontal sostenido por tres patas telescópicas, que presentan una altura mínima de 35 cm y máxima de 70 cm (Fig. 2.8; 2), fijada a una plataforma de Al de 2 cm de espesor. Esta estructura a la vez ligera y muy sólida permitirá analizar objetos con volúmenes diversos. Sobre la base

2. Equipos experimentales de XRF

de aluminio se sitúa un sistema motorizado de tres ejes de la empresa STANDA Ltd. con una resolución de $1\ \mu\text{m}$, que tiene acoplado una plataforma horizontal de $20 \times 20\ \text{cm}^2$ (Fig. 2.8; 3), que permite posicionar los objetos delante del haz de rayos X a la distancia focal de trabajo. Adicionalmente, la presencia de un sistema de 4 niveles de burbujas permite comprobar la horizontalidad de la estructura y de la muestra.

El tubo de rayos X, el detector y la plataforma motorizada se controlan, a través de cables USB, mediante softwares proporcionados por los fabricantes y tienen un interfaz gráfica de fácil utilización, las imágenes del microscopio y la webcam se registran a su vez en un ordenador.

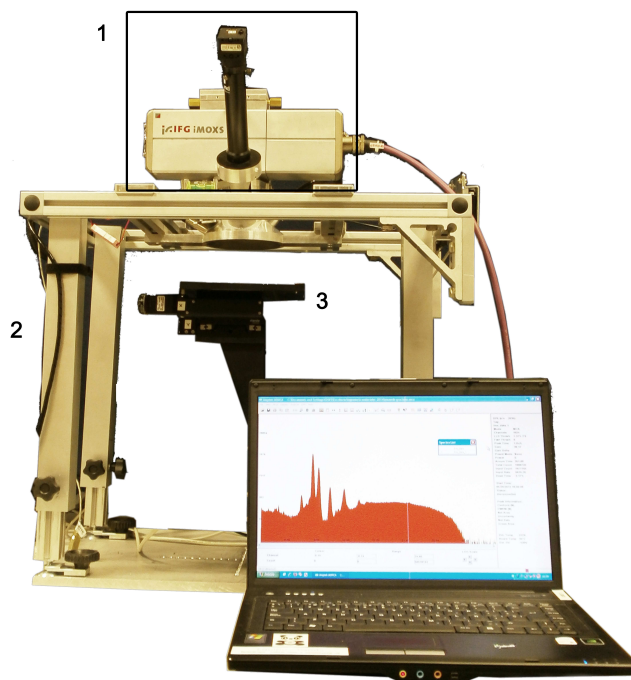


Figura 2.8: Imagen general del espectrómetro micro-XRF portátil. 1) Cabeza de medida, 2) soporte de tres patas telescópicas en aluminio, 3) sistema motorizado de tres ejes.

2.3 Dispositivo experimental del sistema de micro-XRF portátil

2.3.2 Caracterización del equipo micro-XRF

Para poder garantizar tanto la máxima transmisión de los rayos X que pasan por una lente policapilar como minimizar el tamaño de haz a la distancia focal es necesario que la fuente de excitación y la ventana de entrada de la lente estén alineados y que la distancia focal de salida sea respetada. Por esta razón el alineamiento y la caracterización de la distancia focal suelen ser las primeras etapas de la puesta a punto de un equipo de micro-XRF equipado con lentes policapilares.

Alineamiento del policapilar

Se fija el policapilar a una distancia de 39.6 cm (distancia fija establecida por el fabricante) de la fuente de excitación de rayos X, este valor no es más que la distancia focal de entrada (IFD) del policapilar que disponemos. Para tener ambos elementos alineados, se procede a mover uno de ellos sobre un plano normal, según el esquema de la figura 2.9, manteniéndose el policapilar paralelo al eje Z se movería a lo largo del eje X y del eje Y.

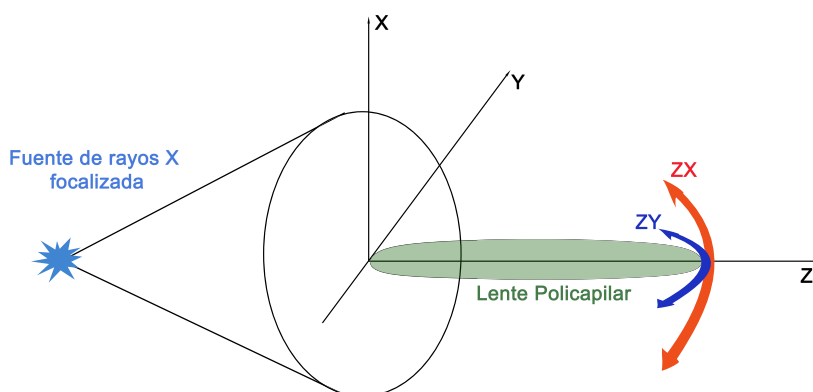


Figura 2.9: Esquema de alineamiento del policapilar en la distancia focal de entrada IFD. La distancia entre la lente y la fuente de rayos X es fija, mientras se efectúa un barrido en los dos planos ortogonales (ZY y ZX).

Para poder realizar este alineamiento entre la lente policapilar y

2. Equipos experimentales de XRF

la fuente de excitación, el tubo dispone de dos parejas de tornillos micrométricos (Fig. 2.10) que permiten desplazar la lente policapilar en los dos planos perpendiculares como se muestra en la figura 2.9.

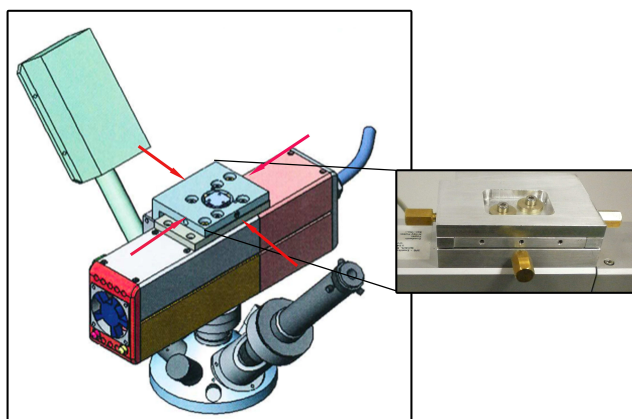


Figura 2.10: Sistema de alineamiento mediante tornillos. Imagen de los tornillos utilizados para el alineamiento de la lente policapilar.

El proceso de alineamiento es un proceso iterativo por el cual, para cada movimiento de los tornillos en los dos planos se registra la tasa total de recuento obtenida haciendo incidir el haz sobre una muestra maciza en un tiempo t , en nuestro caso 10 segundos, utilizando el detector super SDD del equipo experimental. El sistema queda alineado cuando la tasa de recuento alcanza un valor máximo, que se corresponde con el máximo de transmisión.

Medida experimental de la distancia focal de salida OFD

Como se ha visto en la sección 1.3, la distancia focal de salida, OFD, depende de diversos factores: el tamaño de la fuente de excitación y de las características de la lente (diámetro de los capilares, material con el cual estén fabricados, etc.). De hecho, esta distancia viene dada por el fabricante, o por lo menos su valor aproximado. En los sistemas en los cuales la lente policapilar no es fija, sino intercambiable, es decir, que no constituye un bloque único con el tubo de rayos X, esta distancia puede verse alterada ligeramente cada vez que se coloque de nuevo la lente, ya

2.3 Dispositivo experimental del sistema de micro-XRF portátil

que puede variar ligeramente la distancia entre la fuente de rayos X y la entrada de la lente (es decir IFD). Así que resulta conveniente, cada vez que se monta la lente proceder a medir y comprobar su distancia focal.

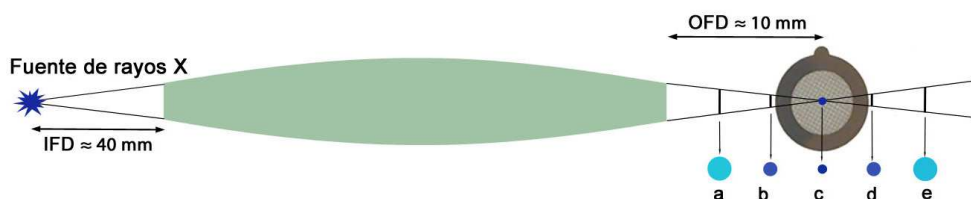


Figura 2.11: Medida experimental de la distancia focal. Diagrama esquemático del protocolo de medida de la distancia focal de salida (OFD) del policapilar. Los círculos indican el tamaño del haz.

Para la medición de la distancia focal de salida de la lente policapilar del equipo de micro-XRF, se ha utilizado una rejilla de Cu, con un tamaño de hilo de $12 \mu\text{m}$ y un tamaño de hueco de $113 \mu\text{m}$, situándola a diferentes distancias de la salida del policapilar, como se muestra en el esquema de la figura 2.11. La distancia focal OFD es la distancia a la cual el haz resulta más pequeño y consecuentemente más intenso (punto c en Fig. 2.11).

En la figura 2.12 se muestran los valores de la anchura a mitad de altura (FWHM) del tamaño del haz medido con la rejilla de Cu frente a la distancia al policapilar. El mínimo de la curva representa la distancia de focalización de la lente y por lo tanto la distancia de trabajo del equipo de micro-XRF (10 mm lente-muestra).

En el mercado hay numerosos tipos de lentes policapilares que presentan distintas distancias de focalización; la ventaja de tener una distancia de focalización reducida, entre 3 y 5 mm, es que proporciona una resolución lateral más alta ($FWHM \sim 10 \mu\text{m}$) como demuestra la ecuación 1.11. Sin embargo en el campo arqueométrico, una distancia de trabajo muy reducida podría dificultar el acceso a algunas zonas de la muestra por falta de espacio, por lo tanto es conveniente encontrar un compromiso entre el tamaño del haz y la distancia de trabajo más apta, garantizando así una mayor seguridad de los objetos analizados, por esta razón se suelen preferir ópticas que presentan una OFD mayor.

2. Equipos experimentales de XRF

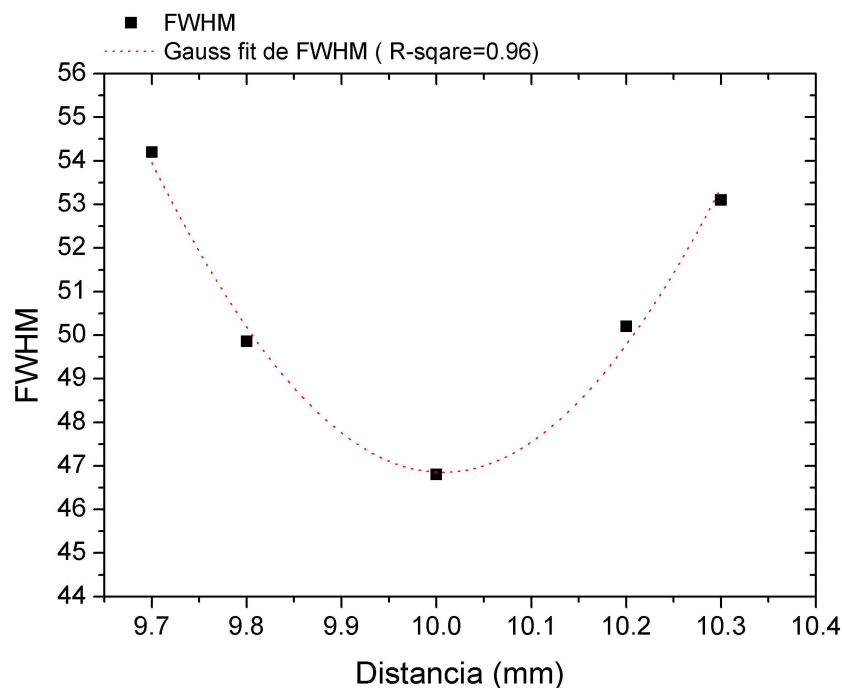


Figura 2.12: Medida de la evolución del tamaño de haz según la distancia policapilar-muestra. La distancia de focalización, OFD corresponde con el mínimo de la curva FWHM frente a la distancia.

Medida del tamaño del haz

Una vez alineado el policapilar con la fuente de excitación y comprobada la distancia focal, se puede medir el tamaño del haz, para poder tener información de la resolución espacial del sistema.

Como se ha visto en el capítulo anterior hay dos formas empíricas para medir el tamaño del haz: efectuar un barrido del borde de una cuchilla o de un hilo muy fino (el tamaño del grosor del hilo tiene que ser más pequeño que el diámetro del haz que se quiere medir), en cada caso se registra el área del pico de rayos X del elemento para cada posición (normalmente $\text{Fe} - K_{\alpha}$ en la cuchilla y $\text{Cu} - K_{\alpha}$ en el hilo). Las figuras 2.13 a y b muestran los resultados obtenidos utilizando ambos métodos.

Como se puede ver, los resultados para ambos métodos son

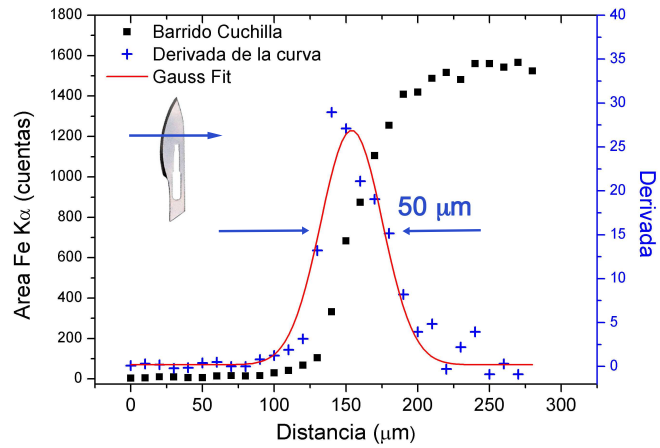
2.3 Dispositivo experimental del sistema de micro-XRF portátil

compatibles. La medida con la rejilla resulta menos afectada por la geometría de la muestra que la medida con la cuchilla, ya que es suficiente con moverla en una sola dimensión (X o Y), mientras que debido a la inclinación del borde afilado de la superficie de la cuchilla es necesario ir ajustando la distancia con la salida de la lente.

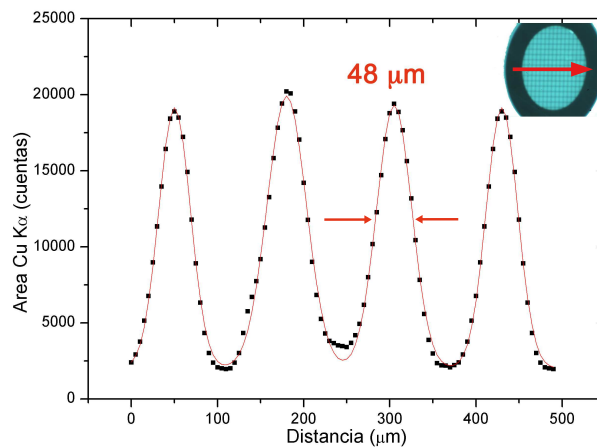
Según la ecuación 1.11 el tamaño del haz, en la posición focal varía con el ángulo crítico θ_c del policapilar y por lo tanto depende de la energía de los rayos X, siendo inversamente proporcional a ella, obteniéndose un tamaño del haz menor para energías más altas. La elección de un tubo con ánodo de rodio (Rh – K_α = 20.21 keV) ha permitido mejorar la resolución lateral del sistema respecto a ánodos que presentan líneas de emisión de más baja energía como por ejemplo Cu o Mo [20, 27].

Si se sitúa un filtro antes de la entrada al policapilar, que absorba las energía más bajas de la fuente policromática de excitación, se puede aumentar la resolución espacial [28]. Por esta razón en el montaje experimental del equipo de micro-XRF se ha utilizado un filtro de aluminio de 1 mm de espesor que permite filtrar con buena eficiencia las energías más bajas (se absorbe el 99% de los rayos X entre 1-8 keV, y la radiación característica del Rh es absorbida al 47%) pero sin añadir los picos característicos de Al que podrían molestar en los análisis de las muestras, este aspecto se vera con más detalle en las secciones siguientes. La figura 2.14 muestra los resultados de la medida del tamaño del haz en la posición focal con filtro de Al (FWHM $\sim 30 \mu\text{m}$) y sin el (FWHM $\sim 45 \mu\text{m}$), evidenciando como la resolución lateral del policapilar depende de la energía.

2. Equipos experimentales de XRF



(a) Barrido de una cuchilla .



(b) Barrido de una rejilla.

Figura 2.13: Medida del tamaño de haz. Imagen (a) barrido del borde de una cuchilla de acero, imagen (b) barrido de una rejilla de Cu ($113 \mu\text{m}$ hueco - $12 \mu\text{m}$ hilo). Condiciones experimentales: voltaje 50 kV, corriente 0.590 mA, tiempo de medida 20 s, paso de $5 \mu\text{m}$. La incertidumbre absoluta estimada es de $1 \mu\text{m}$.

Los resultados experimentales obtenidos con nuestro equipo de micro-XRF están de acuerdo con las simulaciones llevadas a cabo por N.

2.3 Dispositivo experimental del sistema de micro-XRF portátil

Gao y K. Janssen en [12] y mostradas en la figura 2.15. Los resultados teóricos obtenidos por un sistema parecido al de micro-XRF utilizado en este trabajo, muestra un tamaño del haz unas $50\ \mu\text{m}$ para energías $< 8\ \text{keV}$ y un tamaño de haz $\sim 30\ \mu\text{m}$ para energías mayores de $12\ \text{keV}$.

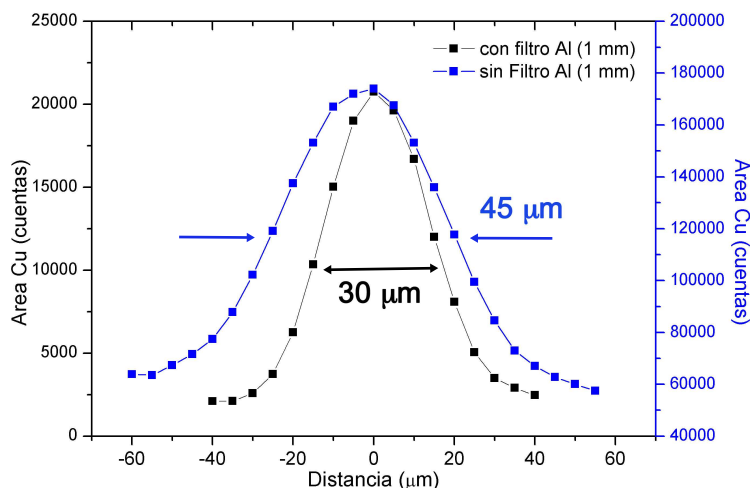


Figura 2.14: Dependencia del tamaño del haz de la energía. Comparación de la resolución lateral entre el uso de un filtro de Al y sin él.

Espectro de excitación

El empleo de un policapilar modifica el espectro primario de excitación debido a la dependencia de la transmisión de los rayos X con la energía [29]. Con el fin de caracterizar el haz de excitación a la salida del policapilar, un detector SDD (con un cristal de $7\ \text{mm}^2$ de área activa y $300\ \mu\text{m}$ de espesor) ha sido colocado enfrente de la salida de los rayos X a una distancia de $43\ \text{cm}$ como se muestra la figura 2.16; a. Las medidas del espectro de excitación han sido adquiridas en la misma geometría con la lente policapilar y con un colimador de $2\ \text{mm}$ de diámetro; considerando que el policapilar proporciona un tamaño del haz de unas $45\ \mu\text{m}$, los resultados obtenidos con el colimador han sido escalados para una apertura cuyo diámetro coincidiera con el tamaño

2. Equipos experimentales de XRF

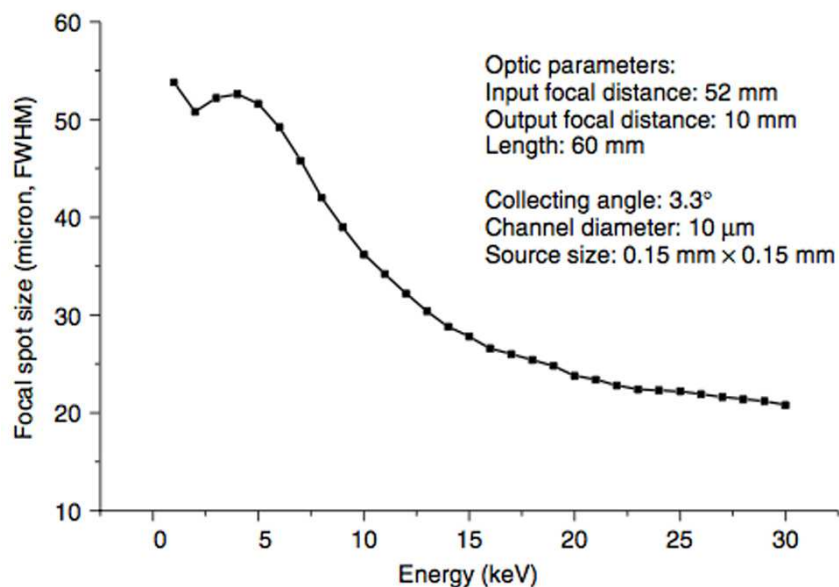


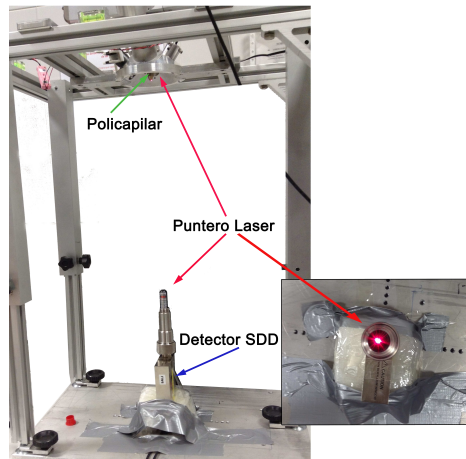
Figura 2.15: Tamaño del haz a la distancia focal de una lente policapilar en función de la energía de los rayos X, [12], pag 94.

del haz, considerando homogéneo el flujo de rayos X, simplemente dividiendo por el factor de área respectivo.

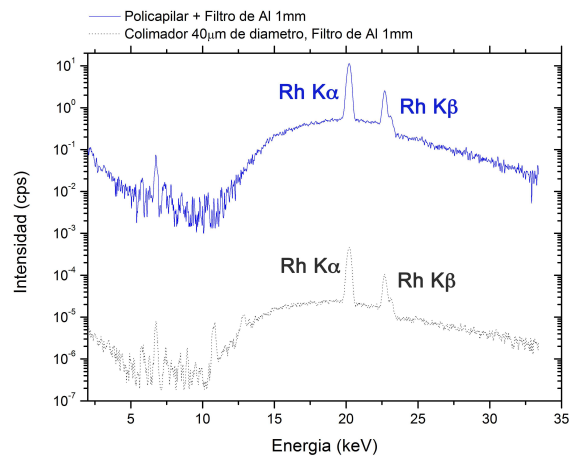
Para garantizar que el sistema esté bien alineado, ha sido utilizado un soporte especial que permite colocar un puntero láser que marca la posición del centro del detector (Fig. 2.16; a); un vez alineado el sistema es posible quitar el láser sin alterar la geometría.

Los resultados experimentales mostrados en la figura 2.16 b, representan el aumento de la intensidad de flujo debido al uso de la óptica policapilar de focalización, que en nuestro caso es más de cuatro órdenes de magnitud para las líneas K del Rh (20-22 keV).

2.3 Dispositivo experimental del sistema de micro-XRF portátil



(a) Montaje experimental.



(b) Aumento de intensidad de flujo.

Figura 2.16: Medida del espectro de emisión del tubo de rayos X. Imagen (a): Un detector SDD se coloca a 43 cm de la salida del policapilar. Imagen (b): Espectro de rayos X obtenido con la lente policapilar y con un colimador de 2 mm de diámetro escalado para una apertura cuyo diámetro coincidiera con el tamaño del haz. El voltaje y la corriente aplicada son respectivamente 50 kV y 0.6 mA.

2. Equipos experimentales de XRF

Filtros de energía

Como se ha visto anteriormente, el uso de un filtro de aluminio permite aumentar la resolución lateral del policapilar, por esta razón ha sido empleado en las medidas de aquellas muestras que presentan detalles de tamaño muy reducido, como por ejemplo en el caso de algunas joyas antiguas de las cuales los resultados serán presentados en el capítulo 5.

Si tenemos en cuenta la transmisión de los rayos X al atravesar una lámina de aluminio (Fig. 2.17) podemos describirla como un *filtro de paso alto* ya que consigue atenuar el 99% de los fotones de energía comprendida entre 1 y 11 keV, siendo la radiación mayor de 11 keV transmitida con un porcentaje que va creciendo conforme vaya aumentando la energía. La figura 2.18 muestra la comparación entre dos espectros primarios del policapilar, adquiridos utilizando la geometría antes descrita (Fig. 2.16; a), uno con el filtro de Al de 1 mm de espesor, situado antes de la ventana de entrada del policapilar, y otro sin el filtro, donde se observa en el primer caso, una disminución de la intensidad del fondo en la zona del espectro de baja energía hasta los 10 keV.

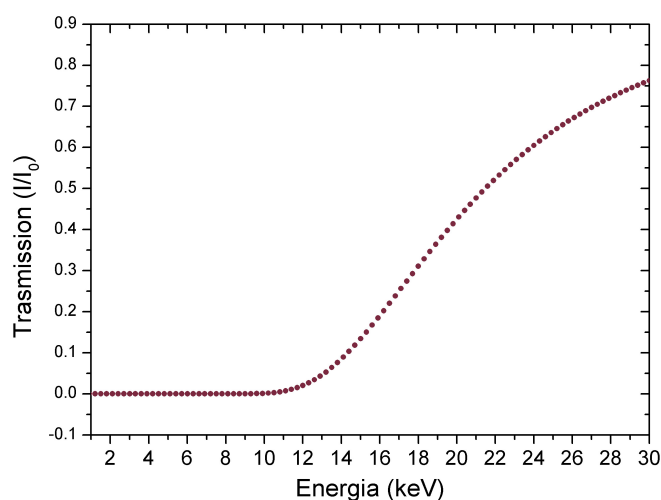


Figura 2.17: Simulación de la transmisión de los fotones de energía entre 1 y 30 keV por un blanco de Al [12].

2.3 Dispositivo experimental del sistema de micro-XRF portátil

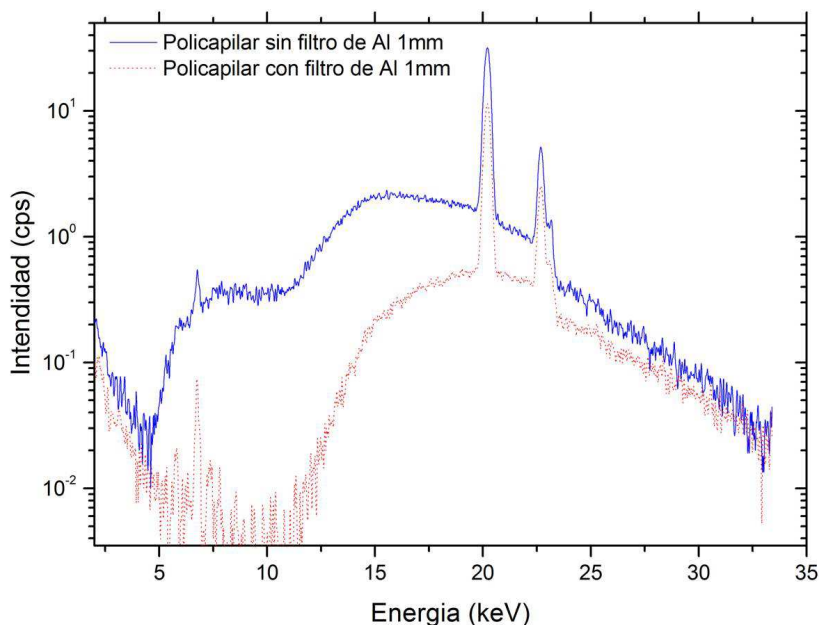


Figura 2.18: Efecto de la lámina de Al como filtro paso alto. Espectro de emisión del tubo de rayo X con y sin el uso del filtro de Al. La distancia entre la fuente de rayos X y el detector es 43 cm, el voltaje y la corriente aplicada son respectivamente 50 kV y 0.6 mA.

Al depender el ángulo crítico (θ_c) de la energía de los fotones, la transmisión de la radiación en el policapilar depende de ella, en concreto, las energías más altas del espectro policromático de excitación del tubo de rayos X vienen filtradas por el policapilar, debido a la disminución de la transmisión al aumentar la energía del fotón, es decir actúa como un filtro paso bajo.

Con el fin de estimar esta disminución debida a la lente policapilar combinada con el efecto del filtro de Al, se ha analizado un patrón certificado de vidrio multicomponente SRM-1412 (matriz medio-ligera) de NIST, utilizando el policapilar y en este caso un colimador de 1 mm de diámetro, manteniendo la misma geometría que la lente policapilar, es decir teniendo la misma distancia tubo-muestra, con y sin el uso del filtro de Al.

2. Equipos experimentales de XRF

Se calculan las intensidades de los distintos picos característicos del patrón con el policapilar (I_p) y con el colimador (I_c); estos últimos han sido escalado para una abertura de $45 \mu\text{m}$ de diámetro. En la figura 2.19 se representa el cociente entre ambas intensidades, denominado factor de ganancia: $FG = \frac{I_p}{I_c}$ en función de la energía de los rayos X característicos.

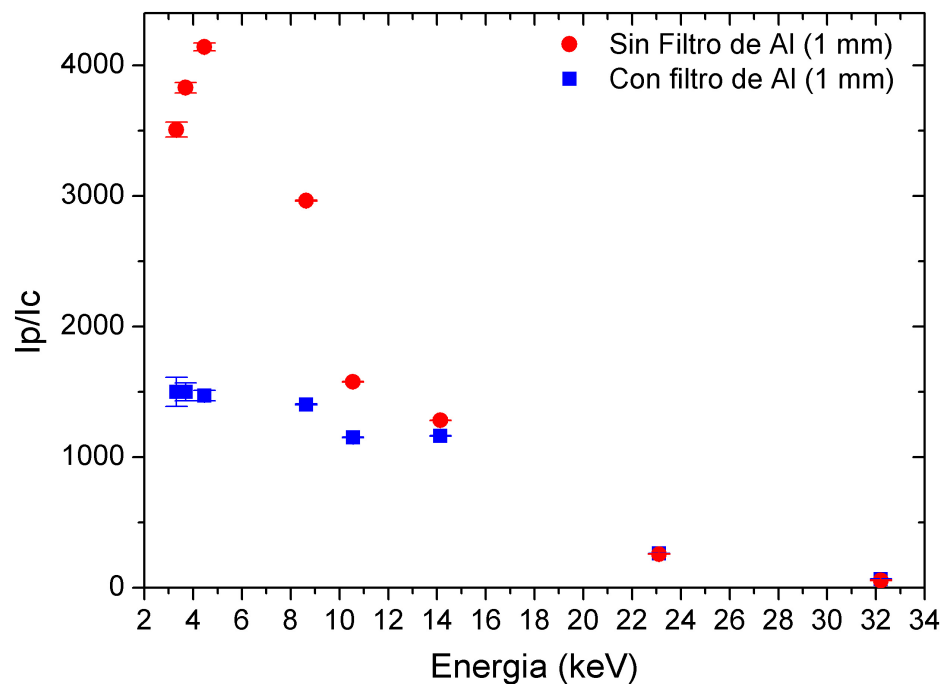


Figura 2.19: Factor de ganancia de la lente policapilar. Relación de la intensidad de los picos característicos de rayos X del patrón de vidrio adquiridos con óptica policapilar I_p y con el colimador I_c en función de la energía de los rayos X. Los círculos rojos representan las dos configuraciones sin el uso del filtro de Al, mientras que los cuadrados azules con el filtro.

En la región entre 3 y 9 keV, el factor de ganancia cuando no hay filtro de Al presenta un máximo debido a la mejor eficiencia del policapilar en la transmisión de los fotones de bajas energías, gracias a las múltiples

2.3 Dispositivo experimental del sistema de micro-XRF portátil

reflexiones en los canales de la lente en comparación con el colimador [15, 18]. En la configuración con el filtro de Al de 1 mm de espesor (cuadrados azules en Fig. 2.19), el aumento del factor de ganancia para energías inferiores a 9 keV es menos evidente a causa de la atenuación de los fotones de bajas energías en el filtro.

La transmisión del policapilar disminuye conforme va aumentando la energía del fotón; esta disminución se debe a la reducción de la eficiencia en el transporte de los fotones de energías más altas, debido a la dependencia energética del ángulo crítico para la reflexión total en la lente policapilar [19, 27]. Este comportamiento se observa en el FG (para las dos configuraciones) que en la zona de energía superior a 11 keV presenta una disminución que llega a valores próximos a uno para energías mayores de 30 keV.

Considerando por tanto cuanto visto hasta ahora, se utilizara la configuración con el filtro de aluminio de 1 mm de espesor y la lente policapilar para las medidas de las joyas arqueológicas de oro que se presentaran en los capítulos sucesivos.

2.3.3 Límites de detección

Conocer las características técnicas de un equipo es muy importante a la hora de hacer análisis cuantitativos de muestras de distintas composiciones y que pueden presentar elementos en concentraciones muy reducida, hasta nivel de trazas (algunos ppm). Por esta razón han sido calculados la sensibilidad (S) y los límites de detección (LOD) de varios elementos, usando las ecuaciones 1.12 y 2.1, vistas anteriormente.

Un patrón de vidrio SRM 1412 de *NIST*, y un patrón de bronce UE15, del *Centre Technique des Industries de la Fonderie*, han sido utilizados para medir la sensibilidad y el límite de detección del espectrómetro de micro-XRF.

Como se ve en la figura 2.20, los elementos cuyas líneas K_{α} están comprendidas entre 3.31 keV (K – K_{α}) y 26.27 keV (Sb – K_{α}) tienen valores de sensibilidad entre 10^4 y 10^7 cps/(mA*wt. %), alcanzando un máximo, alrededor de $2 \cdot 10^6$ cps/mA*wt. %, en la región de 7.5 a 14.2 keV (Ni-Sr). La disminución de la sensibilidad a partir de 23 keV (K_{α} – Cd) se debe al fondo de bremsstrahlung y a la bajada de la transmisión en

2. Equipos experimentales de XRF

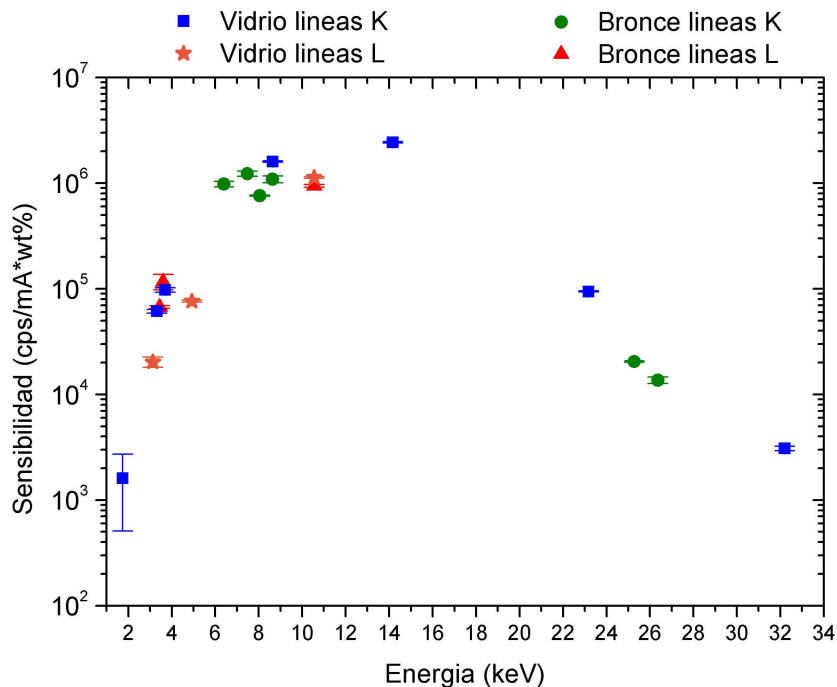


Figura 2.20: Sensibilidad de las líneas K y L de los elementos detectados en dos patrones certificados del espectrómetro de micro-XRF. Condición experimentales: filtro de Al (1 mm de espesor), lente policapilar, 50 kV, 0.6 mA, 500 segundos.

el policapilar (Fig. 2.19) [26], [30]. En los elementos pesados como Cd, Sn y Sb, la sensibilidad de la línea L_{α} (3.13 keV, 3.44 keV y 3.60 keV respectivamente) es inferior a la de la línea K_{α} .

La baja sensibilidad de la línea K para los elementos más ligeros que el K ($Z = 19$, $E > 3.3$ keV) se debe a la superposición de dos efectos: la absorción que sufre la zona de baja energía del espectro de excitación por el filtro de Al y la atenuación de los rayos X pocos energéticos procedentes de la muestra al atravesar la capa de aire hasta el detector.

Los dos patrones utilizados para el cálculo de la sensibilidad han sido también utilizados para determinar el LOD del espectrómetro de micro-XRF. Los resultados se presentan en la tabla 2.5. El valor del LOD en

2.3 Dispositivo experimental del sistema de micro-XRF portátil

	LOD (ppm)		Energía (keV)
	Vidrio SRM 1421	Bronce UE15	
K(K α)	$(10.5 \pm 4) \cdot 10^2$		3.31
Ca(K α)	$(8 \pm 4) \cdot 10^2$		3.69
Fe(K α)		$(6 \pm 2) \cdot 10$	6.39
Zn(K α)	$(2 \pm 1) \cdot 10$	$(4 \pm 1) \cdot 10$	8.63
Sr(K α)	$(3 \pm 1) \cdot 10$		14.14
Cd(K α)	$(30 \pm 2) \cdot 10$		23.11
Sn(K α)		$(5 \pm 1) \cdot 10^2$	25.19
Sb(K α)		$(6 \pm 1) \cdot 10^2$	26.27
Ba(K α)	$(2.6 \pm 2.2) \cdot 10^3$		32.1
Pb(L α)	$(3 \pm 1) \cdot 10$	$(4 \pm 1) \cdot 10$	10.55

Tabla 2.5: Límite de detección del equipo de micro-XRF Condiciones experimentales: filtro de Al de 1 mm de espesor, lente policapilar, 50kV, 0.6 mA, 500 segundos.

la región comprendida entre 6.4 keV y 14.14 keV es aproximadamente de 50 ppm en ambas matrices, mientras que para las líneas más energéticas (> 15 keV) es superior a 300 ppm y las que están por debajo de 3.6 keV se alcanza 1000 ppm.

Este incremento en la zona de baja energía se debe a la absorción en el filtro de aluminio de la radiación de excitación y de los rayos X de la muestra en el aire. El límite de detección para estos elementos se puede mejorar, si fuese necesario, retirando el filtro de Al y utilizando una atmósfera de He. Por ejemplo, el límite de detección del K con el filtro de Al es de alrededor de 1000 ppm, mientras que sin el filtro es cercano a 100 ppm, se logra reducir un orden de magnitud.

Por último y para mostrar la reproducibilidad de las medidas con el equipo de micro-XRF en la tabla 2.6 se recogen los resultados obtenidos de la cuantificación, utilizando el método de las sensibilidades elementales, de dos patrones de oro analizados con dicho equipo en repetidas ocasiones no consecutivas.

Estos resultados demuestran como, el equipo de micro-XRF portátil desarrollado en el ámbito del presente trabajo, permite la detección y cuantificación de los elementos presentes en las muestras tanto los mayoritarios, minoritarios como trazas. La elevada resolución lateral

2. Equipos experimentales de XRF

	Au	Ag	Cu
ICP	95.98 (0.01 %)	1.99 (0.01 %)	2.02 (0.01 %)
XRF	96.02 (3 %)	2.02 (7 %)	1.96 (9 %)
<XRF>	95.93 (1 %)	1.91 (5 %)	2.15 (7 %)
8 medidas			
ICP	90.01 (0.01 %)	7.95 (0.01)	2.04 (0.01 %)
XRF	89.94 (3 %)	7.92 (4 %)	2.13 (10 %)
<XRF>	90.05 (1 %)	7.87 (2 %)	2.06 (3 %)
9 medidas			

Tabla 2.6: Resultados obtenidos de la cuantificación de dos patrones de oro analizados con el equipo de micro-XRF portátil. Las incertidumbres relativas se indican entre paréntesis.

del espectrómetro ($\sim 30 \mu\text{m}$) constituye una herramienta válida para el análisis de objetos que presentan detalles de dimensiones reducidas. Estas características, junto con su portabilidad, hacen del equipo de micro-XRF un dispositivo muy útil para el estudio y la caracterización de los materiales que constituyen los objetos del patrimonio histórico y cultural, sobre todo cuando no es posible transportarlos a un laboratorio. Este dispositivo ha sido utilizado en numerosas campañas de medidas de objetos de interés cultural, tanto *in situ* como en el laboratorio. En particular todos los análisis de las muestras arqueológicas que se mostrarán en los capítulos sucesivos, han sido llevadas a cabo con este equipo.

Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

En las últimas décadas, los métodos químico-físicos de investigación aplicados al estudio de los objetos antiguos han permitido un aprendizaje sin precedentes; el estudio de la estructura de los materiales y de los procesos de fabricación de un artefacto pueden revelar las capacidades tecnológicas de las poblaciones que lo produjeron. Algunas piezas metálicas, y en particular los objetos de oro presentan la ventaja de permanecer en condiciones relativamente buenas tras años de enterramiento, debido a su baja reactividad con los medios y a una corrosión casi ausente.

El trabajo del oro refleja directamente la evolución de una cultura ya que está ligado a la producción de joyas, monedas y decoraciones, concebidas generalmente para ocasiones particulares o destinadas a un uso ritual. De hecho, los elementos de oro que componen la decoración de una pieza de joyería pueden contener una valiosa información sobre el tipo de material utilizado, el tratamiento térmico realizado y la tecnología de soldadura empleada. Por tanto, las investigaciones científicas de los procesos químico-físicos llevados a cabo para la realización de un objeto

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

pueden ayudar a entender sus procesos de fabricación e indirectamente las capacidades tecnológicas de la cultura que lo produjo.

Las antiguas fuentes históricas, como *Naturalis Historia* de Plinio El Viejo [31], el *Papiro de Leyda X* [32], o los tratados del 1500 [33, 34], nos han aportado muchas recetas sobre los métodos de soldadura empleados en la antigüedad, pero, evidentemente, sin proporcionarnos una información analítica, lo cual puede generar confusión a la hora de su interpretación. Las principales técnicas de soldadura empleadas en la antigüedad eran tres: la soldadura por difusión de sal de cobre, la soldadura por aleación y la soldadura autógena.

Aunque en los últimos años, los resultados científicos obtenidos mediante estudios realizados en joyas muy diversas [35–41] nos han proporcionado una información importante acerca de las técnicas de manufactura del oro, persisten aún muchas incógnitas sin resolver sobre los procesos de soldadura.

Sin embargo, los análisis químico-físicos no son la única fuente para estudiar las antiguas orfebrerías. Un aporte importante puede venir de la arqueología experimental, un método de investigación que se está difundiendo mucho en los últimos años. La arqueología experimental intenta reproducir los procesos antiguos de manufactura siguiendo las técnicas originales [42] descritas por las fuentes literarias antiguas.

Este método analítico constituye un método de simulación que permite reproducir los procesos de producción que llevaron a cabo los antiguos orfebres para la producción de las joyas, teniendo además un valor añadido, ya que las muestras obtenidas mediante arqueología experimental presentan unas condiciones y características controladas y por tanto pueden ser utilizadas como *nuevos patrones*, ya que estas muestras pueden ser analizadas mediante diversas técnicas analíticas incluyendo algunas de carácter destructivo. El análisis científico de estas muestras y su comparación con los resultados de las muestras arqueológicas, permite en algunos casos resolver las hipótesis acerca de los procesos empleados.

La figura 3.1 muestra las diversas etapas metodológicas que han sido llevadas a cabo para el estudio de los procesos de soldadura. Cada una de las fases mostradas en el esquema involucran disciplinas distintas que van desde conocimientos de química, física, hasta conocimientos

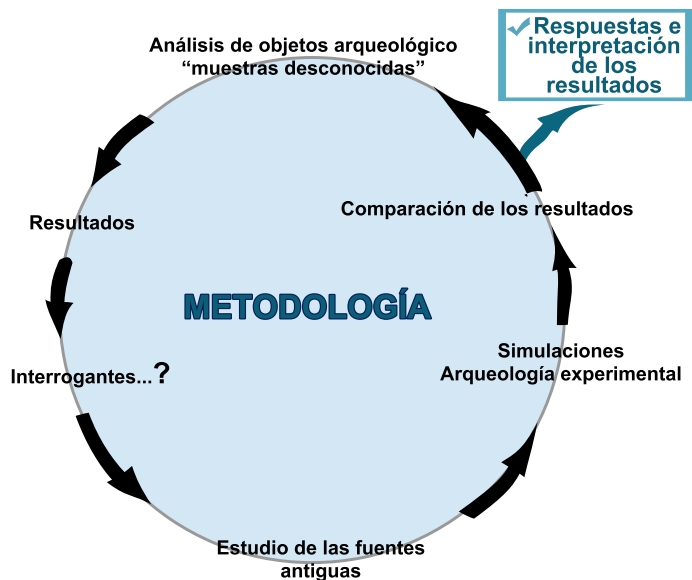


Figura 3.1: Metodología de trabajo. El esquema ilustra la metodología de trabajo empleada para los análisis de las soldaduras.

de arqueología, metalúrgica, etc., esto evidencia cómo el estudio multidisciplinar es indispensable para un análisis exhaustivo de los objetos metálicos antiguos, estudiando el fenómeno desde varios puntos de vista.

Para poder estudiar las técnicas de soldadura empleadas en la fabricación de las joyas antiguas se produjeron varias aleaciones ternarias, con composiciones distintas de Au, Ag y Cu. Basándonos en las antiguas fuentes literarias y en los datos bibliográficos, se reprodujeron las técnicas de soldadura conocidas en la antigüedad junto con algunas decoraciones típicas de joyas pertenecientes al área mediterránea. Las muestras así obtenidas han sido analizadas utilizando distintas técnicas con el objetivo de caracterizar su composición química, su microestructura y sus características metalúrgicas.

En las siguientes secciones de este capítulo, se resumirán brevemente las características químico-físicas y las microestructuras de las aleaciones ternarias a base de oro. A continuación, se mostrarán los resultados

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

obtenidos mediante el uso de micro-XRF, microsonda de partículas, microscopio electrónico de barrido (SEM) y el estudio metalográfico para cada tipo de soldadura de estas reproducciones con la finalidad de caracterizar los distintos tipos de soldadura y así poder identificar, de manera adecuada, las soldaduras encontradas en los objetos arqueológicos de oro.

Dada la confusión que suele encontrarse sobre el uso de los términos técnicos empleados para describir los métodos de soldadura y los procesos de las técnicas de orfebrería, se ha añadido al final de esta memoria un breve glosario donde se describen los términos utilizados en este capítulo y en los sucesivos.

3.1 Aspecto generales de las aleaciones de oro

Los metales están constituidos por agregados de átomos que se mantienen unidos mediante el *enlace metálico* y a temperatura ambiente se presentan como sólidos cristalinos (excepto el Hg). Los tres tipos de estructuras cristalinas más comunes a las que pertenecen los metales son: empaquetamiento hexagonal compacto (CPH), cúbica centrada en las caras (FCC) y cúbica centrada en el cuerpo (BCC). El oro, la plata y el cobre presentan una estructura cristalina del tipo FCC (Fig. 3.2) que proporciona ductilidad a la estructura. Esta capacidad de soportar deformaciones plásticas mediante martilleo de láminas o estiramiento de hilos [43] es una de las propiedades más interesantes de los metales utilizados en orfebrería. Los metales pueden ser deformados plásticamente porque los planos de los átomos, que constituyen la estructura cristalina, pueden deslizarse uno sobre el otro para obtener el movimiento.

La tabla 3.1 resume algunas de las características químico-físicas del oro, la plata y el cobre.

3.1.1 Diagrama de fases

Los objetos antiguos de oro casi nunca están constituidos por metal puro, sino que casi siempre son aleaciones naturales de Au-Ag-Cu o aleaciones intencionadas producidas por los orfebres.

3.1 Aspecto generales de las aleaciones de oro

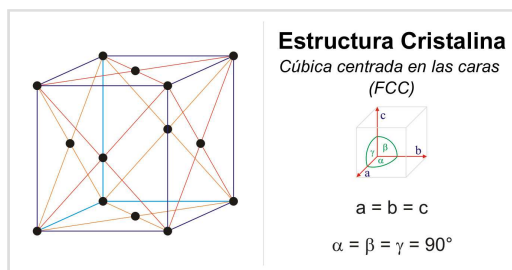


Figura 3.2: Estructura cristalina de Au, Ag y Cu. La estructura cristalina FCC presenta cuatros átomos por unidad de celda.

	Oro (Au)	Plata (Ag)	Cobre (Cu)
Número atómico	79	47	29
Estado ordinario	Sólido	Sólido	Sólido
Estructura cristalina	FCC	FCC	FCC
Densidad	19320 kg/m ³	10490 kg/m ³	8960 kg/m ³
Punto de fusión	1064.18°C	962°C	1084.62°C
Conductividad eléctrica	41 × 10 ⁶ S/m	63 × 10 ⁶ S/m	58,108 × 10 ⁶ S/m
Conductividad térmica	317 W/(K·m)	429 W/(K·m)	400 W/(K·m)

Tabla 3.1: Características químico-físicas del oro, la plata y el cobre.

Cuando dos o más metales se mezclan para formar una aleación existen diferentes combinaciones en cuanto a las proporciones de los elementos para conseguir una solubilidad mutua. En estos casos se emplea normalmente, para predecir las características de la aleación, un diagrama de fases (o diagrama de equilibrio). Estos diagramas representan esencialmente un mapa que puede ser empleado para prever las fases presentes en el sistema en equilibrio. Es importante resaltar que estos diagramas reflejan solamente las condiciones de enfriamiento lento del metal fundido, algo que raramente ocurre en los metales arqueológicos y constituyen por lo tanto, en esos casos, una aproximación de las características de la aleación.

Las aleaciones ternarias de oro-plata-cobre en todas su proporciones son representadas por diagramas ternarios en tres dimensiones (Fig.3.3), donde el eje vertical es la temperatura, las caras laterales representan los diagramas binarios de Au-Ag, Au-Cu y Ag-Cu y los lados

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

de la base triangular del diagrama representan las proyecciones de las composiciones de cada uno de estos diagramas [44].

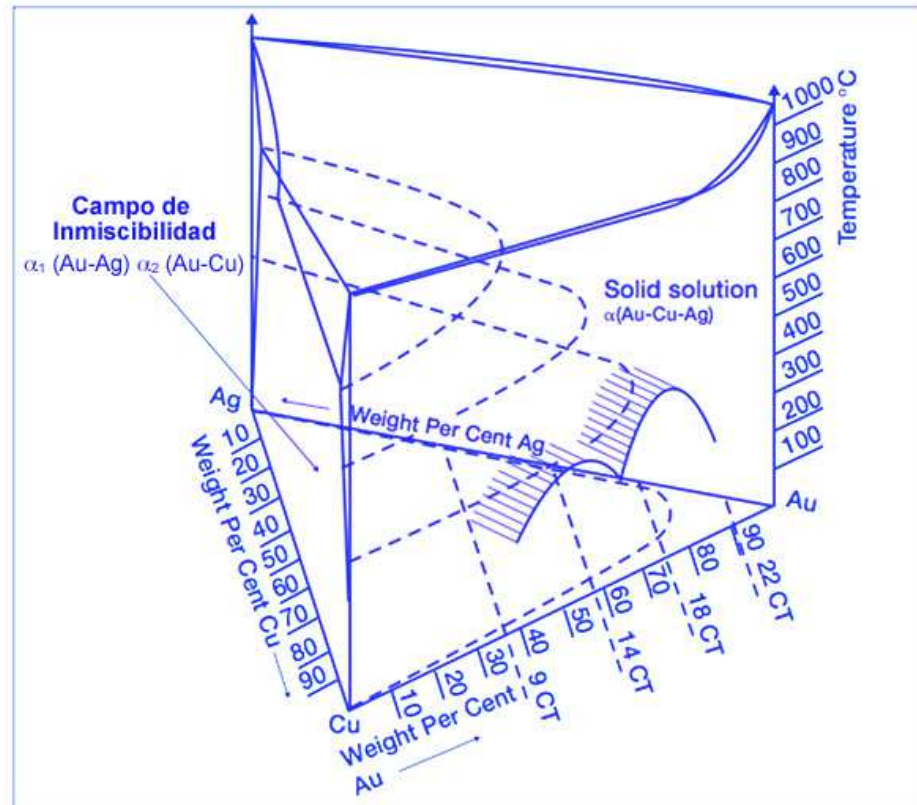


Figura 3.3: Diagrama de estado ternario de las aleaciones Au-Ag-Cu, adaptado desde [45].

Este tipo de diagrama resulta complejo y difícil de interpretar, por lo tanto normalmente se suele utilizar una sección o proyección de la curva de *liquidus* de estas aleaciones sobre un plano, como por ejemplo la que se muestra en las figuras 3.4.

Estos diagramas son muy útiles, como veremos más adelante, para establecer la temperatura de fusión de una aleación de un objeto de oro.

Si se utilizan las mismas unidades que las empleadas en estos diagramas, es posible estimar, en primera aproximación, la temperatura

3.1 Aspecto generales de las aleaciones de oro

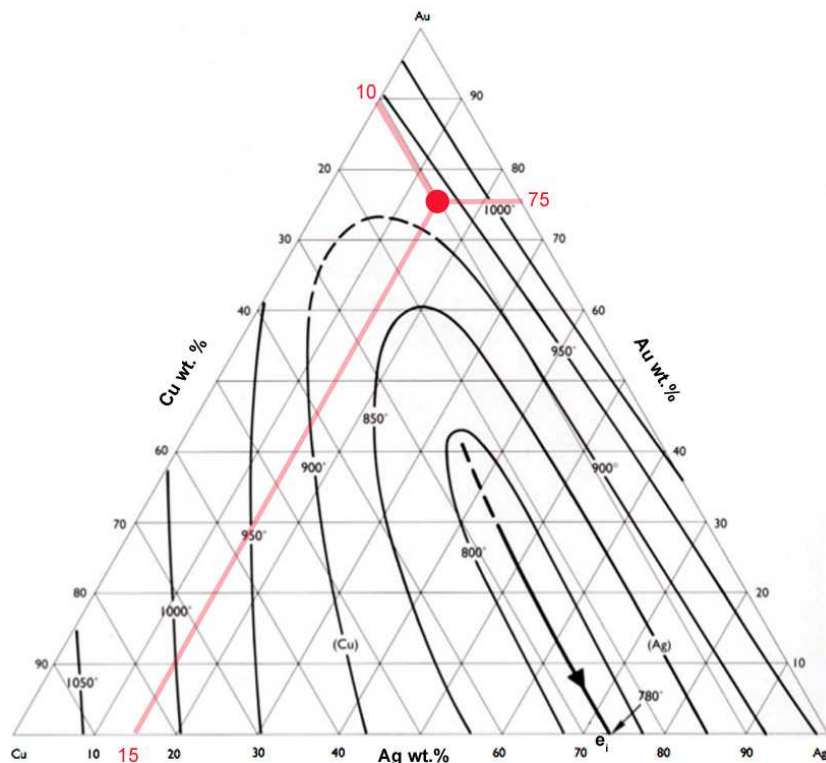


Figura 3.4: Diagrama ternario de Au-Ag-Cu donde se representa la superficie de liquidus. El punto rojo representa un ejemplo de como se deduce el punto de fusión de una aleación ternaria con una composición de 75 wt.% Au, 15 wt.% Ag, 10 wt.% Cu; en este caso su punto de temperatura de fusión es próxima a 930 °C. Adaptado desde [46]

de fusión de las aleaciones utilizadas en el objeto, ya que solo se necesitará conocer el valor de la composición de los puntos analizados mediante micro-XRF. A partir de este dato será posible deducir el orden de los tratamientos térmicos sufridos por el objeto.

También pueden ser utilizados estos diagramas para dar una idea del color que puede presentar una aleación ternaria de Au-Ag-Cu de una determinada composición como se muestra en la figura 3.5. Este tipo de diagrama es empleado en particular en el campo de la orfebrería [47],

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

donde el aspecto estético de una aleación es particularmente relevante.

Por ejemplo, cuando la concentración de plata es mayor del 30 wt. % y la del cobre inferior al 20 wt. % se obtiene una aleación que tiende a un color verdoso (su tono de verde aumenta al incrementar el porcentaje de Ag); en el caso de que la cantidad de cobre sea mayor que la de plata se obtiene una aleación con un color que tiende al rojo, y si las concentraciones de Ag y Cu son similares se consigue el oro común de color amarillo.

El color es una característica particularmente importante en el ámbito de la joyería antigua, donde muchas veces el color está asociado a un significado simbólico además de estético.

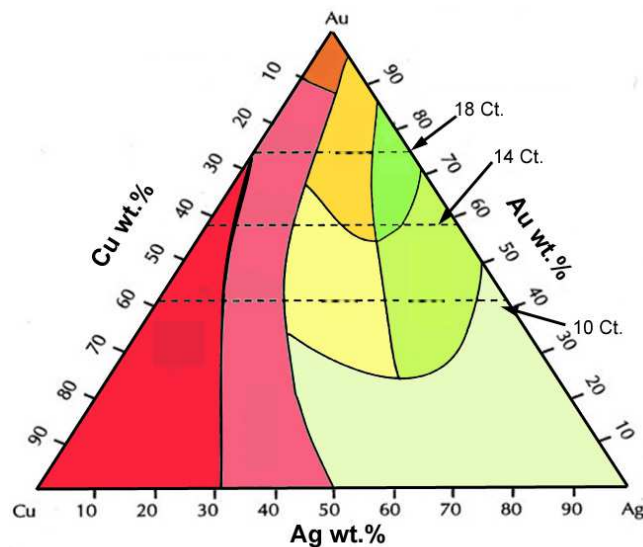


Figura 3.5: El triángulo de los colores. El diagrama ternario muestra los campos de existencia de las aleaciones Au-Ag-Cu que presentan diferentes coloraciones. Adaptado desde [48]

3.1.2 Microestructuras

Los metales y en particular el oro, gracias a su maleabilidad y ductilidad, han sido utilizados y modificados desde el II milenio a.C.

3.1 Aspecto generales de las aleaciones de oro

Existen dos maneras básicas de manipulación del metal: **fusión** y **trabajo mecánico**. Cada uno de estos métodos genera microestructuras distintas y por lo tanto el estudio de éstas nos puede aportar información sobre la historia del objeto [46].

Fusión

La mayoría de los metales antiguos presentan impurezas o se presentan en forma de aleaciones de dos o más metales, como por ejemplo el oro o el bronce. La presencia de impurezas o de aleaciones es muy importante para el tipo de crecimiento de los cristales. Considerando que los metales fundidos en la antigüedad son raramente puros, muchos presentan una **estructura dendrítica**.

Las dendritas tienen el aspecto de pequeños crecimientos ramificados dispuestos casualmente en el metal, los brazos de las dendritas crecen hasta encontrar otro brazo cercano que impida su avance. El tamaño y la forma de las dendritas están influenciados por la velocidad de enfriamiento del metal, mientras más rápida es la velocidad de enfriamiento, menor es el tamaño de la dendrita. Pueden presentar contornos más o menos bien definido (redondeados o bastante afilados), dependiendo de la naturaleza de la aleación y de la condición de enfriamiento de la masa fundida.

El crecimiento dendrítico es en realidad una forma de segregación que puede ocurrir durante la colada. Este fenómeno, que surge con frecuencia en los metales que presentan impurezas o en las aleaciones, es debido al hecho de que uno de los constituyentes tiene un punto de fusión más bajo que el otro. Cuando la aleación se enfría y empieza a solidificar mediante una segregación dendrítica, la primera parte del brazo de la dendrita que se formará estará constituido mayormente por el metal que presenta el punto de fusión más alto y que, por tanto solidificará antes, mientras que la parte más externa de la dendrita estará constituida por el metal cuyo punto de fusión es más bajo, pues tarda más en pasar al estado sólido. El resultado de este proceso de enfriamiento, es un gradiente de composición desde la región interior de un brazo dendrítico hasta la superficie exterior. Dichas dendritas se suelen llamar generalmente “con núcleo”. Dependiendo de la cantidad y la naturaleza de la aleación, el fluido restante se solidificará en los canales o espacios

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

interdendríticos formando diferentes fases del sistema de la aleación.

Aunque las dendritas son dominantes en los metales antiguos fundidos, ocasionalmente se pueden encontrar también otros tipos de segregaciones, como la *segregación normal* y la *segregación inversa*. La segregación normal se produce cuando un constituyente con un punto de fusión bajo se concentra en la parte interna de un molde (utilizado para dar forma al metal fundido), mientras que la segregación inversa tiene lugar cuando el elemento con el punto de fusión más bajo se sitúa en la superficie exterior del molde [46].

Otro tipo de microestructura que se suele encontrar en los antiguos metales fundidos está representada por la presencia de **huecos o poros esféricos**, que pueden ser debido a los gases disueltos en la masa fundida o a los huecos y canales interdendríticos que no han sido llenados completamente por el metal durante el proceso de solidificación. Cuando el metal se enfría, los gases disueltos se separan, reaccionando con el propio metal para formar óxidos (por ejemplo, la producción de óxido cuproso, Cu_2O) o causar porosidad en el metal.

El cobre, el plomo y el oro de fundición pueden estar, en ocasiones, relativamente libres de impurezas y su lento enfriamiento no produce dendritas, en estas circunstancias el metal puede presentar una estructura equi-axial, con granos hexagonales (Fig.3.6; c). Una **estructura de cristal hexagonal equiaxial** es un modelo ideal de grano metálico, donde todos los granos son prácticamente del mismo tamaño, orientados al azar, y aproximadamente de sección hexagonal. Esta estructura hexagonal ideal requiere el mínimo de energía, se trata, por lo tanto, de un sistema en equilibrio, a diferencia de la estructura dendrítica que no representa una estructura de equilibrio. Es posible obtener una estructura de grano hexagonal equiaxial mediante un extenso proceso de recocido a partir de un metal que presenta originalmente una estructura dendrítica.

Trabajo mecánico

El trabajo mecánico es un método o combinación de métodos para cambiar la forma de un metal o de una aleación mediante técnicas tales como martilleado, torneado, levantado, etc.

La estructura inicial de una aleación homogénea puede ser conside-

3.1 Aspecto generales de las aleaciones de oro

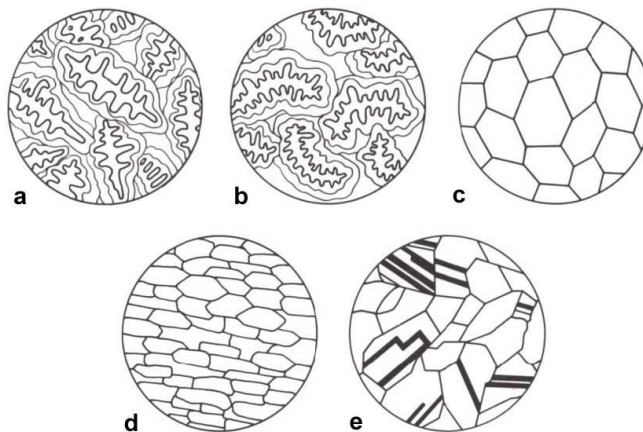


Figura 3.6: Algunas microestructura características de las soluciones solidas de los metales FCC. a) Granos “con núcleo” con residuos de la estructura dendrítica. b) Granos “con núcleo” después del trabajo en frío. c) Granos hexagonales equiaxiales después de un recocido homogéneo. d) Granos aplastados tras el trabajo en frío. e) Granos con líneas paralelas después del trabajo en frío y recocido [46].

rada, idealmente, como la de granos hexagonales equiaxiales. Cuando el metal se trabaja mediante martilleo los granos se deforman y su estructura se convierte en plana (su forma se ve alterada por deslizamiento y se generan dislocaciones como resultado del trabajo) hasta que es demasiado frágil para ser trabajado y se dice que los granos están totalmente endurecidos. Si se necesita seguir trabajando el metal entonces debe de ser recocido (se vuelve a calentar el metal hasta una determinada temperatura, llamada “calor rojo”) para restaurar su ductilidad y maleabilidad. La siguiente deformación del metal por martilleo puede conducir a un nuevo endurecimiento y por tanto a otra operación de recocido.

Algunos objetos, que presentan una estructura y/o una decoración muy compleja, se han sometido a varios ciclos de trabajo y de recocido para lograr la deformación suficiente de la materia prima, se parte de una *torta* o un lingote de metal que deben ser cortados y modelados para asumir la forma específica de un artefacto individual.

Dependiendo del tipo de trabajo mecánico sufrido por el metal se produce una modificación de la estructura cristalina, como se muestra en

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

las imágenes d, y e de la figura 3.6. Por tanto, el estudio de la estructura interna de los metales y sus aleaciones mediante metalografías, nos puede proporcionar información acerca de las modificaciones mecánicas llevadas a cabo para la producción del objeto.

3.2 Arqueología experimental

Los estudios de la joyería realizados hasta la fecha [35, 39, 49–53] han evidenciado, en algunos casos, una serie de dificultades para caracterizar y distinguir los distintos tipos de soldaduras empleados, y en particular para poder relacionar sistemáticamente las variaciones composicionales que se encuentran en la zona de unión con el tipo de soldadura empleada.

Estudios que utilicen réplicas de los antiguos procesos de soldaduras utilizados en orfebrería [42, 54, 55] son muy escasos, en particular en el caso de aleaciones muy ricas en oro. Por esta razón se decidió reproducir experimentalmente varias aleaciones de oro, prestando particular atención a los casos con elevados porcentajes de oro ($> 90\%$), que se asemejan a los casos de algunas joyas tartésicas, y reproducir los tipos de soldaduras descritos en las fuentes antiguas.

A continuación se describirá la fabricación de las muestras utilizadas en este trabajo, llevada a cabo en el taller de Orfebrería Marmolejo de Sevilla, y las condiciones de medidas empleadas para los análisis.

3.2.1 Aleaciones de oro

Para obtener las aleaciones de oro se fundieron en un crisol distintas proporciones de Au, Ag y Cu para obtener cuatro aleaciones ternarias llamadas H, M, L y XL, con el fin de estudiar la influencia de la composición de las aleaciones sobre los procesos de soldadura. A partir de estas aleaciones se obtuvieron láminas de unos $200\ \mu\text{m}$ de espesor mediante martilleado manual y el uso de una laminadora. La superficie de las muestras se limpiaron con una solución caliente de ácido acético (CH_3COOH) y cloruro sódico (NaCl) para disolver los residuos del proceso de fusión. Este tipo de limpieza natural, descrita ya por Plinio el Viejo [31], no deja rastro que pueda interferir con los análisis.

3.2 Arqueología experimental

Inicialmente la composición de las aleaciones se fijó por gravimetría (peso directo de los tres metales) y sucesivamente se comprobó su homogeneidad mediante análisis por XRF y PIXE en varios puntos de las láminas. La tabla 3.2 muestra la composición de las cuatro aleaciones obtenidas por PIXE.

Aleación	Au (wt. %)	Ag (wt. %)	Cu (wt. %)
H	96.7	2.0	1.3
M	92.9	5.0	1.9
L	90.1	5.9	4.0
XL	80.7	11.6	7.7

Tabla 3.2: Concentración de las aleaciones producidas para los ensayos de arqueología experimental. Las incertidumbres relativas asociadas a las medidas son del 1 % para Au y 5 % para Ag y Cu.

3.2.2 Reproducción de las soldaduras

Las fuentes antiguas nos han dejado mucha información acerca de los procesos de soldadura empleados para soldar las aleaciones a base de oro que van desde uniones puramente mecánicas, presionando las zonas que se quieren unir con o sin el aporte de calor, uniones mediante colas orgánicas (de origen animal) hasta procesos químico-físicos de soldadura, a veces muy complejos, que prevén el uso de uno o más elementos metálicos.

Las técnicas de soldadura que se empleaban en la antigüedad, son principalmente tres: la soldadura por difusión de sal de cobre, la soldadura por aleación y la soldadura autógena. Varios textos antiguos [31, 34] describen distintas recetas para llevar a cabo estos procesos de soldadura y hay varios autores [56–61] que han documentado su uso en numerosas joyas antiguas aunque a veces con algunas discrepancias entre ellos.

A continuación se describirán las materias primas y los procesos utilizados para reproducir las tres técnicas de soldadura. Para comparar los resultados obtenidos en cada técnica y por simplicidad, las uniones se han llevado a cabo entre dos láminas, creando así una zona de soldadura

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

plana y lo más lisa posible, solo en un caso se ha hecho una reproducción de decoración con granulado.

Soldadura por difusión de sal de cobre

Este tipo de soldadura se utiliza desde la antigüedad para la técnica decorativa de la granulación (el primer ejemplo data del 2500 a.C. en Ur, Mesopotamia [56]). Este tipo de soldadura se desarrolló para poder obtener la unión de áreas muy pequeñas, casi invisibles de manera que no se evidencie rastro de material soldante o restos de fusión.

Los textos antiguos nos proponen numerosas recetas para llevar a cabo este proceso de soldadura, todos prevén el uso de materias primas distintas aunque cada uno con alguna variante. La confusión mayor es alrededor del compuesto a utilizar como fuente de sal de cobre, ya que en la literatura se habla normalmente de *Chrysokolla*, un término que deriva de dos palabras griegas que significan material para pegar el oro (*kolla*=cola y *chrysos*=oro) refiriéndose de esta manera al mineral que se empleaba para soldar el oro.

Hoy, sin embargo, sabemos que esta traducción sólo hay que interpretarla como un dato histórico, ya que actualmente la mineralogía describe este término de otra manera. Algunos estudios encontrados en la literatura experimentan con varios tipos de minerales de cobre para reproducir la soldadura con sales de Cu [35, 51, 62] y afirman que la malaquita, un carbonato básico de cobre, es uno de los minerales más adecuados para llevar a cabo este tipo de soldadura.

La soldadura por difusión de sal de cobre representa un tipo de soldadura por reacción por la cual, en un atmósfera reductora, se obtiene cobre metálico a partir de una sal de cobre, y que mediante aporte de calor se difunde en la aleación a base de oro.

Para reproducir esta soldadura se ha utilizado una solución de sal de cobre compuesta por:

- Malaquita: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
- Fundente: Na_2CO_3
- Vinagre (Ácido acético): CH_3COOH

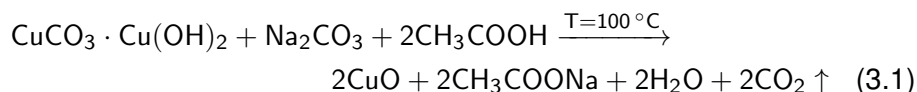
3.2 Arqueología experimental

En esta solución la malaquita, un carbonato básico de cobre hidrato, representa la fuente de cobre; el carbonato de sodio es el fundente que contribuye a disminuir el punto de fusión (funde a 850 °C) y protege la zona de soldadura de la acción del oxígeno, y el vinagre, además de ser utilizado como soluto y pegamento, contribuye a crear la atmósfera reductora necesaria en la reacción.

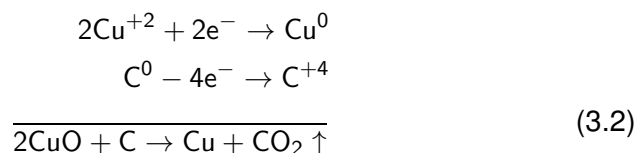
Algunos textos mencionan la goma árabe [31, 33] como el material más adecuado para aglutinar la solución. En el presente estudio se han probado ambos materiales y se ha comprobado que el vinagre deja menos residuos y se descompone más rápidamente. Además, la goma árabe necesita de un proceso de preparación mas largo y después de tres semanas se altera. Por esta razón se decidió seguir la experimentación utilizando el vinagre.

Para la realización de una soldadura por difusión de sal de cobre se ha mencionado que se necesita una atmósfera reductora, la cual se puede conseguir bien en un horno de carbón, o bien utilizando un soplete, se colocan las piezas que se quieren soldar sobre un bloque de carbón para orfebres y utilizando la parte reductora de la llama (zona más oscura).

A la temperatura de 100 °C comienza la transformación de la malaquita en óxido de cobre II (CuO):



Alrededor de los 400 °C la parte orgánica del ácido acético se carboniza y al alcanzar la temperatura de 850 °C el óxido de cobre se reduce a cobre metálico:



A la temperatura de 890 °C el cobre comienza a difundirse en la

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

aleación de oro [51], de forma que entre los puntos de contactos de las dos zonas a unir se forma una aleación de oro enriquecida en cobre.

Este procedimiento se ha llevado a cabo en las uniones entre dos láminas y de gránulos y lámina.

Los gránulos se produjeron recortando una lámina en partes iguales (Fig. 3.7; B) y suministrando calor con un soplete, debido a la tensión superficial del metal los recortes toman forma de diminutas esferas. Una vez obtenidos los gránulos, con un pincel impregnado de solución de sal de cobre se colocan, de uno en uno, sobre la lámina y se les suministra calor (Fig. 3.7; C y D).

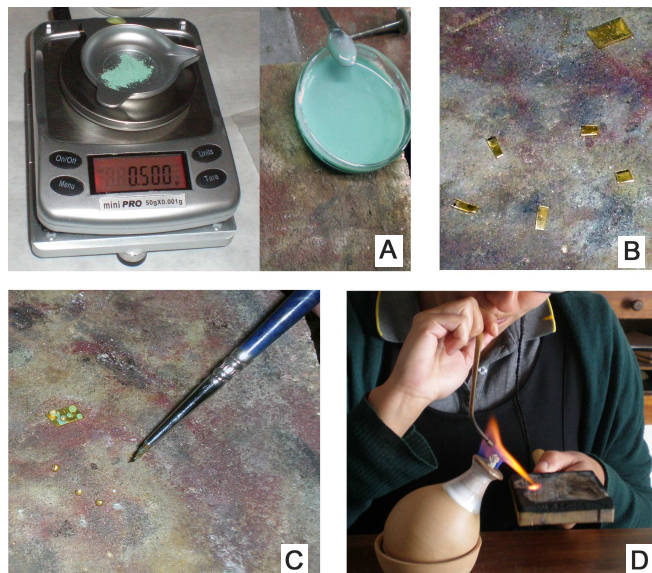


Figura 3.7: Proceso de soldadura por sal de cobre. A) Producción de la solución por sal de Cu, B) producción de los gránulos, C) posicionamiento de los gránulos con la solución de sal de Cu sobre la lámina, D) soldadura de los gránulos a la lámina mediante el uso de un soplete.

Con esta técnica se pueden soldar detalles decorativos muy pequeños y obtener, al mismo tiempo, soldaduras limpias y resistentes. Sin embargo, este procedimiento no es de fácil ejecución, ya que se debe emplear una pequeña cantidad de solución de sal de cobre, debido a que una cantidad excesiva puede crear huecos en la lámina o dejar rastros

3.2 Arqueología experimental

no deseados de color oscuro. El control de la temperatura es puramente cualitativo, cuando el objeto adquiere un color incandescente se debe alejar de la fuente de calor para no fundir toda la pieza.

Para llevar a cabo los análisis en la zona de soldadura entre gránulos y lámina se despegó mecánicamente un gránulo. En la figura 3.8 se observa que en la zona de soldadura no hay ningún tipo de depósito o residuo de material oxidado y se aprecia solo la huella dejada por el gránulo.

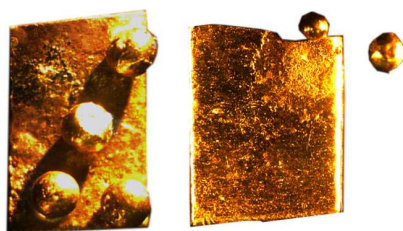


Figura 3.8: Soldadura mediante difusión de sal de Cu. Es visible la huella dejada por uno de los gránulos eliminado mecánicamente.

Soldadura por aleación

Este tipo de soldadura prevé el uso de una aleación soldante para la unión de dos elementos, la cuál debe tener un punto de fusión más bajo que los elementos a unir [63].

En la antigüedad se utilizó generalmente una aleación soldante a base de Au-Ag-Cu con proporciones muy variables de estos tres elementos según la época y el taller que las producía. El balance de Au, Ag y Cu es muy importante ya que influye no solo en el punto de fusión, sino también en el color y en la dureza de la aleación, aspectos fundamentales con el fin de obtener una buena apariencia estética del objeto.

En este trabajo el porcentaje de cada elemento ha sido elegido en función de las recetas encontradas en las fuentes antiguas y en algunos aspectos derivados del diagrama de fase Au-Ag-Cu, así considerando que un porcentaje de Cu de un 18 % contribuye a disminuir

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

la temperatura de fusión del Au hasta 880 °C se decidió utilizar una aleación soldante compuesta por: 70 % Au, 10 % Ag, 20 % Cu.

Para obtener la aleación soldante, se siguió una receta de Plinio el Viejo [31], en un crisol se funde oro, plata y cobre utilizando un soplete, una vez obtenida la aleación, se extrae del fondo del crisol y se trabaja mecánicamente el metal para obtener una lámina mediante ciclos de martilleo y recocido .

Es importante destacar que, para obtener una soldadura limpia y homogénea, se tuvo que emplear una pequeña cantidad de aleación soldante, apenas suficiente para la unión de las dos láminas.

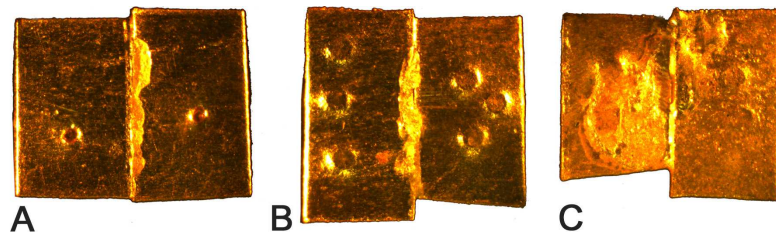


Figura 3.9: Soldaduras por aleación soldante. Las imágenes A y B muestran rebabas de fusión en la zona de soldadura debido al exceso de material soldante, la imagen C muestra un ejemplo de soldadura libre de rebabas.

La figura 3.9 muestra algunos ejemplos de soldaduras obtenidas empleando dicha técnica. En los dos primeros casos (Fig. 3.9; A y B) se pueden observar las rebabas debidas al exceso de aleación de soldadura; cuando el objeto se calienta el material en exceso sobresale de la zona de unión de las dos láminas creando así un relieve. En la lámina de la derecha (Fig. 3.9; C) , no hay rebaba; en este caso se ha empleado una cantidad de aleación soldante inferior y se ha conseguido, por tanto, una soldadura más limpia. Para los análisis se utilizan las zonas de láminas sin rebabas.

Soldadura autógena

La soldadura autógena es un proceso de unión entre dos partes metálicas mediante el calentamiento de las zonas que se quieren soldar a temperaturas próximas al punto de fusión de la aleación y sin aplicación

3.2 Arqueología experimental

de ningún tipo de material soldante. Este proceso permite la formación de una pequeña capa de fusión incipiente en las zonas a unir. Esta soldadura se usa normalmente para soldar elementos de pequeñas dimensiones, como por ejemplo los hilos que componen las cadenas de mallas *loop in loop* [45].

En este trabajo para calentar la zona de unión se ha utilizado una lámpara de aceite y un soplete para dirigir el calor hacia la zona deseada.

Es el tipo de soldadura más sencillo a nivel de materiales empleados, pero no resulta fácil su realización, porque no es simple darse cuenta de la temperatura que se está alcanzando y es fácil llegar a fundir el objeto. Esto demuestra la gran habilidad de los antiguos orfebres. La falta de un material de soldadura hace que el único parámetro importante para obtener esta soldadura sea el calor. Para controlar mejor la temperatura no se calienta continuamente sino es mejor proceder con pequeños aportes de calor sucesivos.

La soldadura obtenida con esta técnica es una soldadura lisa, sin rebaba, ni rugosidad. Como se puede ver en la figura 3.10, el único elemento que nos indica una zona de soldadura es una pequeña depresión entre las dos láminas.

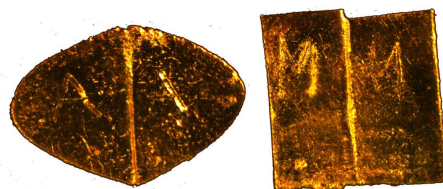


Figura 3.10: Soldadura autógena. La zona de soldadura resultante es lisa y se distingue solamente por una pequeña depresión entre las dos láminas.

3.2.3 Métodos de análisis

Las muestras experimentales de los tres tipos de soldaduras antes descritos han sido caracterizadas tanto a nivel micro-estructural, mediante análisis metalográficos y SEM, como a nivel composicional, mediante análisis con micro-XRF y micro-PIXE.

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

A continuación se resumen los protocolos de medida empleados en cada método analítico.

Los análisis por SEM se llevaron a cabo en el Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (IAPH) con un equipo SEM JEOL JSM-5610 aplicando un voltaje de 25 kV.

Los análisis metalográficos se llevaron a cabo en el laboratorio del departamento de Ingeniería Mecánica y de los Materiales de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla. Las muestras experimentales se cortaron para analizar la zona de soldadura y se embutieron en resina para ser atacadas con una solución de 0.1 g de CrO_3 , 10 mL de HNO_3 y 100 mL de HCl . Los tiempos de ataques químico han variado entre 15 y 50 segundos según el tipo de aleación. Las muestras atacadas han sido sucesivamente pulidas con paños y pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$ y analizadas al microscopio óptico.

Una vez acabados los análisis las muestras han sido utilizadas para las medidas de micro-PIXE.

Para los **análisis de micro-XRF** se utilizó el equipo descrito en la sección 2.3, llevando a cabo barridos lineales a través de la zona de soldadura con pasos de $50\ \mu\text{m}$, utilizando el sistema motorizado de tres ejes (X-Y-Z). Para los experimentos se ha empleado un voltaje de 50 kV, una corriente de $600\ \mu\text{A}$ y un tiempo de medida de 300 segundos. Los espectros adquiridos han sido analizados con el programa WinQxas [23] y para los resultados cuantitativos se ha empleado el método de sensibilidad descrito en la sección 1.5.

Las muestras han sido limpiadas superficialmente con una solución caliente de ácido acético y cloruro de sodio para eliminar óxidos y residuos de fusión. Las zonas de análisis han sido elegidas mediante el uso de un microscopio óptico y basándose también en las imágenes de SEM, para encontrar las zonas de soldadura lisas y libres de rebabas o de defectos de fusión.

Los análisis por micro-PIXE se realizaron con un haz de protones de 3.0 MeV y de tamaño de $4 \times 4\ \mu\text{m}^2$ utilizando la línea de la microsonda del acelerador tándem del CNA [64]. Para la detección de los rayos X se utilizó un detector Si(Li) (área del cristal $80\ \text{mm}^2$, resolución 145 eV) posicionado a 55° y con un filtro de Mylar de $50\ \mu\text{m}$. Para los análisis de las zonas de soldadura se adquirieron tanto medidas puntuales, como

mapas de áreas de varios tamaño (1000x1000 mm² y 100x100 mm²). La cuantificación de las muestra se realizó con el software GUPIXWIN V2.1 [65].

3.3 Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante los distintos métodos analíticos para cada tipo de soldadura. Se ha observado, para cada tipo de soldadura, el mismo comportamiento independientemente de la aleación elegida, por este motivo, y para no repetirnos se presentará solo un ejemplo de aleación por cada técnica de soldadura y por cada tipo de método analítico (los resultados completos se pueden consultar en el apéndice A).

3.3.1 Soldadura por difusión de sal de cobre

Para el estudio de la soldadura por difusión de sal de Cu se unieron gránulos y láminas del mismo tipo de aleación (H-H, M-M, etc.). Para efectuar los análisis composicionales se eliminaron mecánicamente algunos gránulos y se llevaron a cabo las medidas en esas áreas, mientras que en el caso de unión de dos láminas se analizó directamente la zona de unión. De esta manera ha sido posible caracterizar dicha zona de unión y en el caso de los gránulos analizar también el menisco de unión que se forma entre el gránulo y la lámina y entre dos gránulos.

Se han obtenidos imágenes de electrones secundarios de la superficie de los gránulos, en la figura 3.11 se muestran con dos aumentos distintos.

Como se observa en la imagen, el proceso empleado para producir los gránulos (calentamiento a partir de pequeños fragmento de lámina) crea una estructura típica de un proceso de fusión, con estructuras dendríticas bien formadas en la superficie de los gránulos (Fig. 3.11; B).

Una vez llevados a cabo estos análisis en la superficie de los gránulos, éstos fueron eliminados mecánicamente mediante el uso de una pinza, para poder analizar la lámina en la zona de unión. Las imágenes de la figura 3.12 muestran esta zona. La mancha de color oscuro (Fig. 3.12; A) representa el residuo de sal de cobre que no ha

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

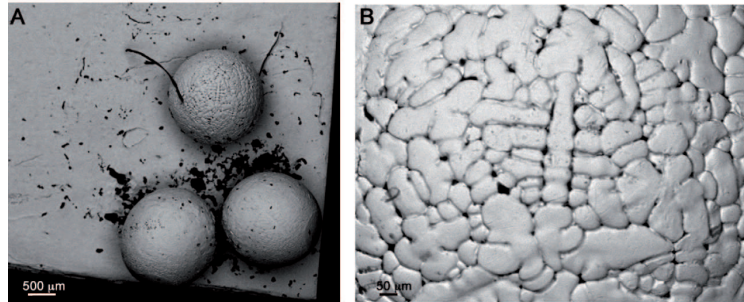


Figura 3.11: Imagen SEM de la muestra de aleación H con granulación. La imagen A muestra los gránulos a 35X aumentos, la imagen B es un detalle de la superficie de uno de los gránulos (270X).

participado en la fusión. Las dos áreas circulares claras en el interior de la mancha oscura representan las zonas donde estaban soldados los gránulos; en la figura 3.12; B se aprecian señales del proceso térmico que ha sufrido, pero no hay evidencia de la presencia de distintas fases.

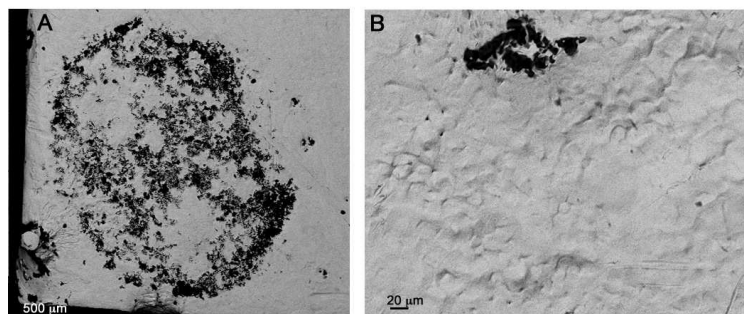


Figura 3.12: Imagen SEM de la zona de unión de un gránulo a la lámina de aleación H A) 50X aumentos, B) 800X aumentos.

Una vez obtenida la morfología superficial del gránulos se quiso estudiar la microestructura tanto de los gránulos como de la zona de unión entre dos láminas mediante el uso de la soldadura por sal de cobre. Las muestras se atacaron siguiendo el protocolo descrito en la sección anterior. La figura 3.13 muestra la imagen al microscopio óptico de la sección metalográfica de uno de los gránulos.

3.3 Resultados y discusión

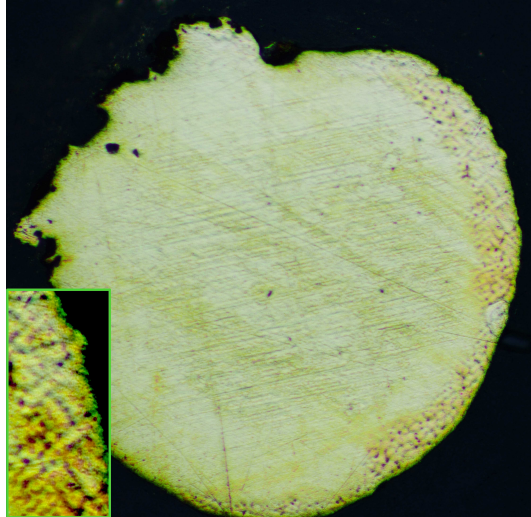


Figura 3.13: Metalografía de un granulo de aleación L. Ataque ácido 15 segundos, 10X aumento y ampliación de la estructura dendrítica del borde del granulo.

La metalografía confirma lo visto en las imágenes de SEM, efectivamente es visible en el borde exterior y también en la zona de unión del gránulo la estructura dendrítica que se ha producido durante el proceso de enfriamiento.

Otro resultado interesante, obtenido gracias a la metalografía es el que se representa en la figura 3.14 donde se muestra la zona de unión (de canto) entre dos láminas de aleación H.

En la imagen son visibles los cristales hexagonales, orientados aleatoriamente y en algún caso con bandas paralelas, típicas de los ciclos de trabajo en frío y recocido. En la zona de unión (la parte más estrecha) no se nota ningún tipo de discontinuidad, solamente es visible una banda en la cual los cristales, de forma menos regular, presentan un tamaño ligeramente más pequeño respecto a los de las láminas, esto se debe a que la soldadura no ha participado de los ciclos de trabajo y recocido.

Esta imagen demuestra como en el proceso de soldadura por sal de cobre, el Cu metálico se difunde homogéneamente en la zona de

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

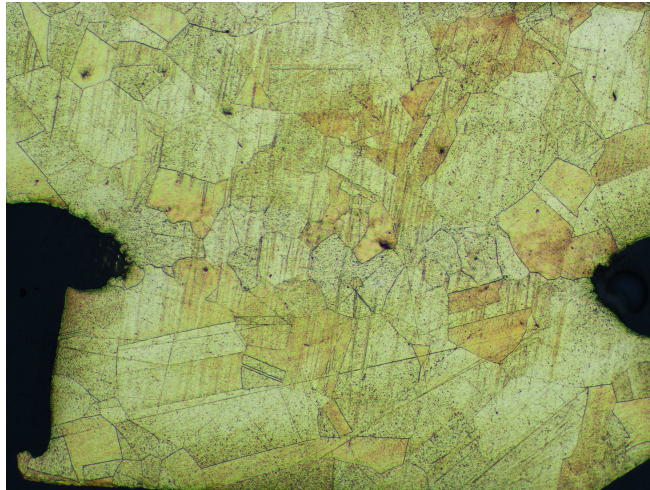


Figura 3.14: Metalografía de la soldadura por difusión de sal de Cu entre dos láminas H. La zona de unión es representada por la parte más estrecha entre las dos láminas.

unión y crea una solución con la aleación de partida, sin formar fases ni segregaciones.

Vemos a continuación como estas microestructuras se caracterizan a nivel composicional.

La figura 3.15 muestra las concentraciones obtenidas por micro-XRF de Au, Ag y Cu a lo largo del barrido lineal realizado en la zona donde se ha eliminado un gránulo de la lámina tipo H. La zona de soldadura está localizada entre las posiciones 400 y 600 de la gráfica, donde se nota un aumento en la concentración de cobre y una leve disminución de la concentración de oro.

Efectivamente, en la zona de soldadura la concentración de Cu es 4.5 veces mayor respecto a la aleación de partida, mientras que la disminución de Au en dicha zona es un 4 %, sin embargo la diferencia en la concentración de Ag es mucho menos evidente. Esto es debido a que en la zona de soldadura, donde se ha añadido la sal de cobre, se crea una aleación entre el cobre metálico y el oro, que son dos elementos totalmente solubles, a diferencia de la solución Ag-Cu que presenta un rango de solubilidad en función de la temperatura y la composición de la

3.3 Resultados y discusión

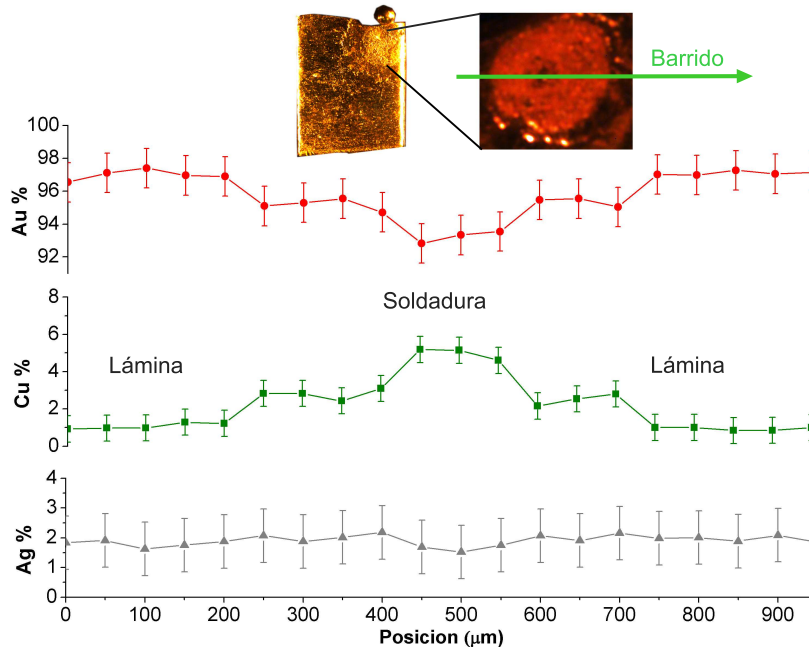


Figura 3.15: Análisis de la soldadura por difusión de sal de Cu mediante micro-XRF. El barrido de la zona de soldadura de la aleación H muestra un aumento de Cu.

mezcla [66].

Los análisis de micro-PIXE se presentan para la soldadura entre dos láminas del tipo H. Los mapas de Au, Ag y Cu de una región de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ se muestran en la figura 3.16. En estos mapas se observa el mismo comportamiento que se ha obtenido con los resultados de micro-XRF, evidencian un aumento en la composición de Cu en la zona de unión y una leve disminución de Au.

En el mapa reducido de cobre, donde se acumuló una mayor cantidad de carga para aumentar la estadística, se ve con más claridad esta tendencia, aunque no sucede así para el mapa reducido de Au debido a la resolución de la escala de colores, pues la concentración obtenida a partir de estos mapas si que verifica esta disminución de oro, como se muestra en la tabla 3.3.

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

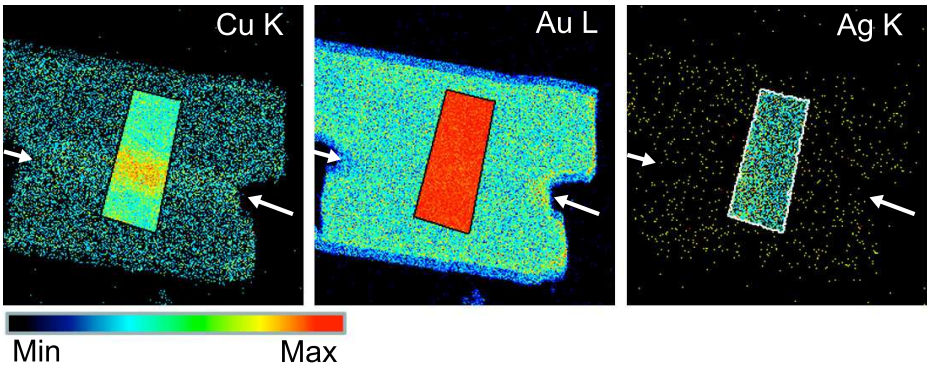


Figura 3.16: Mapas elementales de micro-PIXE de la soldadura por difusión de sal de Cu entre dos láminas de aleación H. La imagen muestra la región completa de análisis (1x1 mm²) y el detalle de una región más reducida de la zona de soldadura.

Espectro	Región de análisis	Au (wt. %)	Ag (wt. %)	Cu (wt. %)
911005	lámina	96.9	1.9	1.2
911007	Soldadura (1)	95.4	2.0	2.6
911026	Soldadura (2)	95.5	2.0	2.5
911024	lámina	96.5	2.1	1.4

Tabla 3.3: Resultados cuantitativos de la soldadura por difusión de sal de Cu de aleación H a partir de análisis puntuales de micro-PIXE. Las incertidumbres relativas estimadas son: Au 1 %, Ag y Cu 5 %.

3.3.2 Soldadura por aleación

La reproducción de este tipo de soldadura se ha llevado a cabo uniendo dos láminas de la misma aleación.

La figura 3.17 muestra las imágenes de SEM de la zona de unión de dos láminas de tipo H mediante el aporte de material soldante con un punto de fusión más bajo. La aleación empleada para soldar presenta una estructura distinta a la de la aleación H, dicho material soldante se diferencia en la imagen mediante la presencia de una zona con mucha porosidad, además se observa la interfase entre ambas aleaciones, la de la lámina y la soldante.

3.3 Resultados y discusión

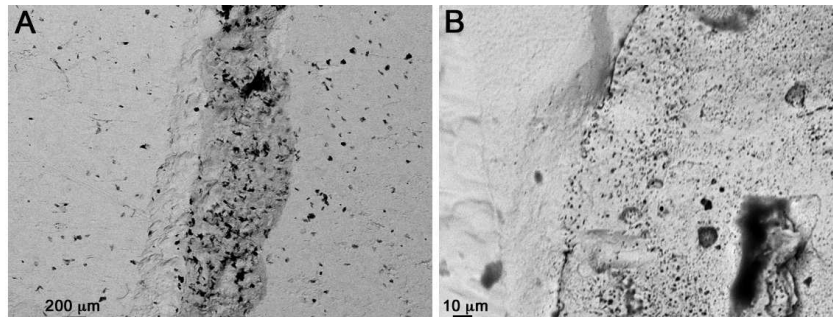


Figura 3.17: Imagen SEM de la soldadura por aleación soldante de la muestra de aleación H. A) 55X aumentos, B) 1300X aumento.

La estructura porosa presente en la zona de soldadura se puede entender mejor con las imágenes al microscopio óptico de las metalografías (Fig. 3.18) esta vez de la aleación de tipo M, como se aprecia presenta una estructura homogénea de granos cristalinos hexagonales de grandes dimensiones, en cambio la zona de soldadura presenta una densa estructura dendrítica alternada con una estructura porosa esférica.

Esta porosidad podría ser debida, como se ha visto en la sección 3.1.2, a la presencia de gases retenidos durante el proceso de enfriamiento o causados por el llenado incompleto de los canales interdendríticos [46].

La estructura cristalina de las láminas se mezcla con la estructura dendrítico-porosa de la soldadura, sin que sufra alteración la estructura inicial, de hecho debajo de las dendritas son visibles los granos cristalinos hexagonales como se observa en el detalle ampliado de la figura 3.18. Esto se puede entender si se tiene en cuenta la temperatura de fusión de la aleación M ($\simeq 1050^{\circ}\text{C}$) y la de la aleación soldante ($\simeq 900^{\circ}\text{C}$). Cuando la aleación soldante funde y se crea la unión entre las dos láminas, la aleación M está todavía en estado sólido y por tanto su estructura no se modifica, ya que no hay cambio de fase, mientras que la aleación soldante sufre un proceso de segregación durante el enfriamiento mediante el cual se forman las estructuras dendríticas, superpuestas a la estructura de cristal hexagonal de la aleación M.

Esta complicada estructura ha sido caracterizada a nivel composicional mediante análisis por micro-PIXE y micro-XRF que han proporciona-

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

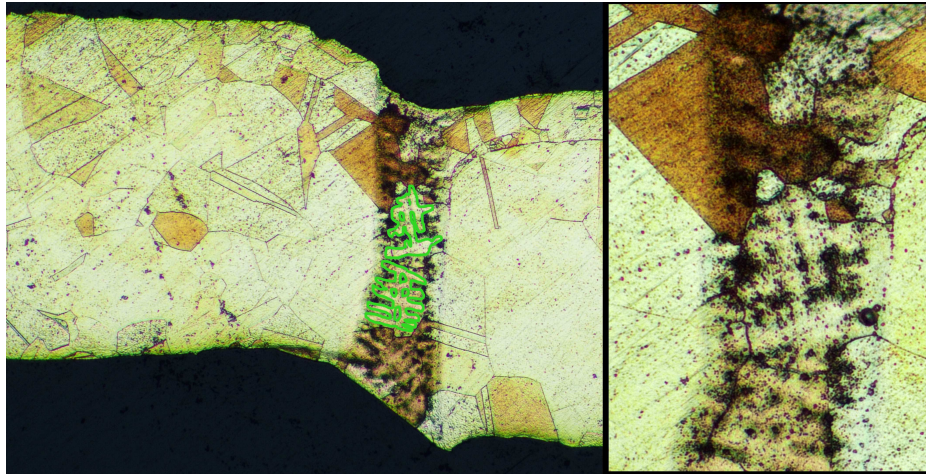


Figura 3.18: Metalografía de la soldadura por aleación soldante.

La zona de soldadura es la parte central. Las marcas de color verde evidencian la estructura dendrítica. La imagen de la izquierda ha sido tomada a 10X aumentos, la de la derecha a 20X aumentos.

do resultados coherentes con los análisis microestructurales.

Los mapas elementales obtenidos mediante micro-PIXE, de la misma muestra utilizada para las metalografías, evidencian un aumento en el contenido de Cu y Ag en la zona de soldadura como muestra la figura 3.19.

En el mapa reducido se observa más claramente un aumento de la composición de Cu y Ag, mientras no se nota la disminución de Au que si se aprecia en el mapa completo. Esta aparente diferencia es debida a la resolución de la escala de colores: las variaciones de Ag y Cu son 20 % y 200 % respectivamente, mientras que la del Au es alrededor de 5 % y por lo tanto no se nota una variación de color apreciable. Los resultados cuantitativos, sin embargo demuestran una disminución de oro y un aumento simultáneo de Cu y Ag, como se muestra en la tabla 3.4.

Los resultados de micro-XRF evidencian también las variaciones composicionales a través de la zona de soldadura de la muestra H (Fig.3.20). La parte central de la gráfica (entre 350 y 600 μm) representa

3.3 Resultados y discusión

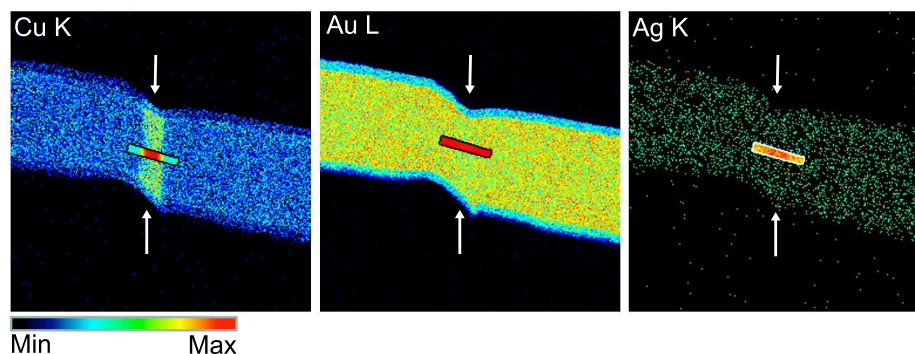


Figura 3.19: Mapas elementales de micro-PIXE de la soldadura por aleación de la aleación M. Se muestra la región de análisis completa ($1 \times 1 \text{ mm}^2$) para los tres elementos, más una región reducida de la zona de soldadura donde se ha mejorado la estadística mediante un aumento de la carga acumulada.

Espectro	Región de análisis	Au (wt. %)	Ag (wt. %)	Cu (wt. %)
911018	lámina dcha.	92.8	5.2	2.1
911019	Soldadura	87.4	6.3	6.4
911020	lámina izq.	92.5	5.4	2.1

Tabla 3.4: Resultados cuantitativos de la soldadura por aleación mediante análisis puntuales por micro-PIXE. Las incertidumbres relativas estimadas son: Au 1 %, Ag y Cu 5 %.

la zona de unión, donde es evidente un aumento de Cu y Ag y una disminución de Au debido a la composición de la aleación soldante empleada, que tiene una elevada concentración de Cu y Ag para así disminuir el punto de fusión.

Sin embargo, esta concentración de la zona de soldadura es diferente de la composición de la aleación soldante empleada (70 % Au, 10 % Ag, 20 % Cu). Al suministrar calor para realizar la unión entre las dos láminas, se forma una región donde se mezclan las dos aleaciones, obteniéndose así una composición intermedia entre las dos, como también se ha observado en los análisis microestructurales.

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

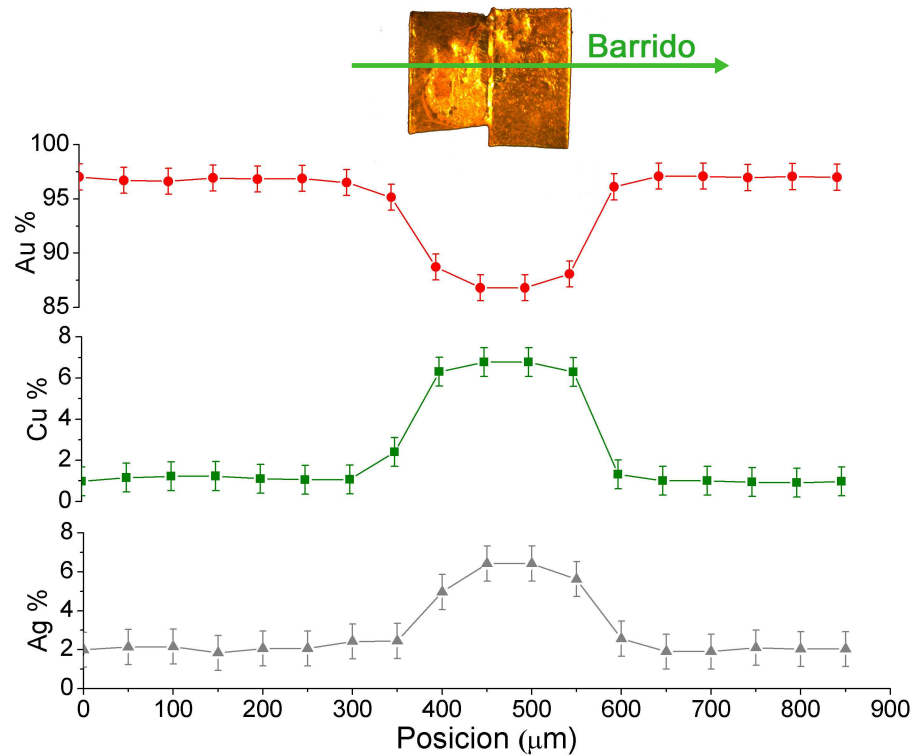


Figura 3.20: Análisis de la soldadura por aleación mediante micro-XRF. El barrido de la zona de soldadura de la aleación H muestra un aumento de Cu y Ag y una disminución de Au.

3.3.3 Soldadura autógena

El tercer tipo de soldadura reproducido es la soldadura autógena, que se ha llevado a cabo, según las fuentes antiguas, sin el aporte de ningún tipo de material, sino simplemente calentando las dos partes que se quieren soldar.

Los resultados de los análisis microestructurales muestran en la zona de soldadura las señales típicas de un proceso de fusión. Las imágenes de SEM (Fig. 3.21) evidencian en la superficie de la zona de unión una estructura dendrítica y de granos hexagonales, como se muestra en la figura 3.21; B y no se aprecian variaciones en las fases presentes;

3.3 Resultados y discusión

esta morfología superficial está relacionada con los procesos térmicos sufridos y el sucesivo enfriamiento de la aleación.

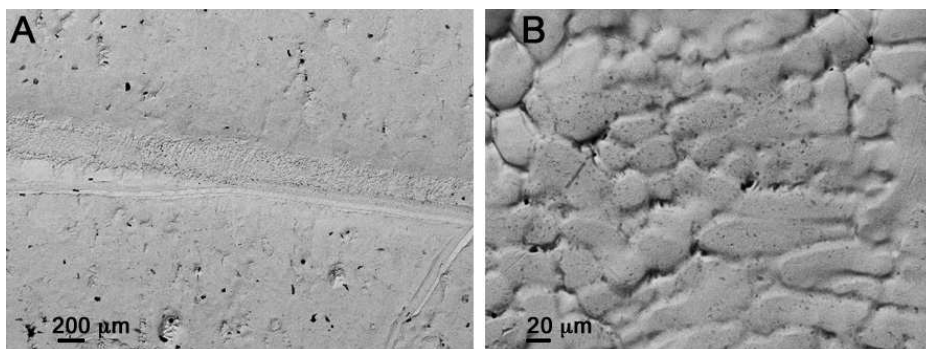


Figura 3.21: Imagen SEM de la soldadura autógena de la muestra de aleación H. A) 60X aumentos, B) 800X aumentos.

Este comportamiento es todavía más evidente en los resultados obtenidos por los análisis metalográficos. La figura 3.22 muestra la metalografía de dos láminas de aleación M unidas mediante soldadura autógena; la estructura de la zona de unión es idéntica a la de las dos láminas, caracterizadas por una estructura cristalina hexagonal, la misma que se observa en las imágenes de SEM, por tanto no hay evidencia de cambios a nivel estructural, ni presencia de fases distintas.

Tampoco existen variaciones a nivel composicional como lo demuestran los análisis de micro-XRF llevados a cabo en la zona de unión, en la figura 3.23 se muestra el barrido lineal de la soldadura autógena de la aleación H. La zona de unión se ha localizado, visualmente, entre las posiciones 450 y 650 y no presenta cambios composicionales entre la zona de soldadura y las láminas.

En resumen, en esta técnica de soldadura, que no utiliza ningún material soldante, no hay diferencias ni estructurales ni a nivel de composición. Resultados similares se obtuvieron en los análisis de micro-PIXE y por tanto se ha decidido no incluirlos en el texto.

Existen algunos trabajos [35, 38, 40, 50] entre los que destaca el estudio llevado a cabo por el Profesor Demortier [67] de un pendiente iraní del s. IV a.C donde hay zonas de soldaduras que se caracterizan por un enriquecimiento de oro y una disminución en plata y cobre, proceso

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

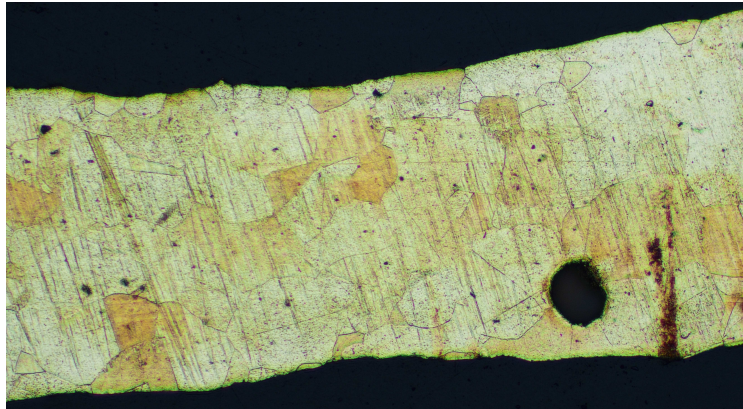


Figura 3.22: Metalografía de la soldadura autógena de dos láminas de tipo M. La zona de soldadura es localizada en el centro. La imagen ha sido tomada a 20X aumentos.

de soldadura denominado *fusión local*, donde se sugiere que la zona de unión ha sufrido un calentamiento; es decir, estamos antes el mismo procedimiento que la soldadura autógena pero con diferentes resultados, pues en esta última no hay variación en la composición. Una posible explicación podría ser que al ser una aleación rica en oro (>90 %) su comportamiento sea distinto y que en algunos casos el enriquecimiento que experimenta es inferior a la incertidumbre que tenemos sobre el oro.

Para comprobar esta hipótesis se elaboró una aleación XL con un porcentaje de oro del 81 %, 12 % de plata y 7 % de cobre, similar a la composición de la pieza arqueológica de la referencia [67], y tras calentar las dos partes a soldar se analizó, no encontrándose diferencias entre la zona de unión y las láminas (tabla 3.5).

Este resultado nos llevó a plantearnos que podría ser necesario estudiar y evaluar otros factores que juegan un papel importante en este proceso de soldadura como son el tiempo de exposición a la llama y el material utilizado.

Se aumentó el tiempo de exposición al calor en la unión entre láminas de aleación H y de aleación XL, los resultados recogidos en la tabla 3.5 nos indican que tampoco hay variación en la composición.

La otra hipótesis es sobre el material involucrado, en la soldadura

3.3 Resultados y discusión

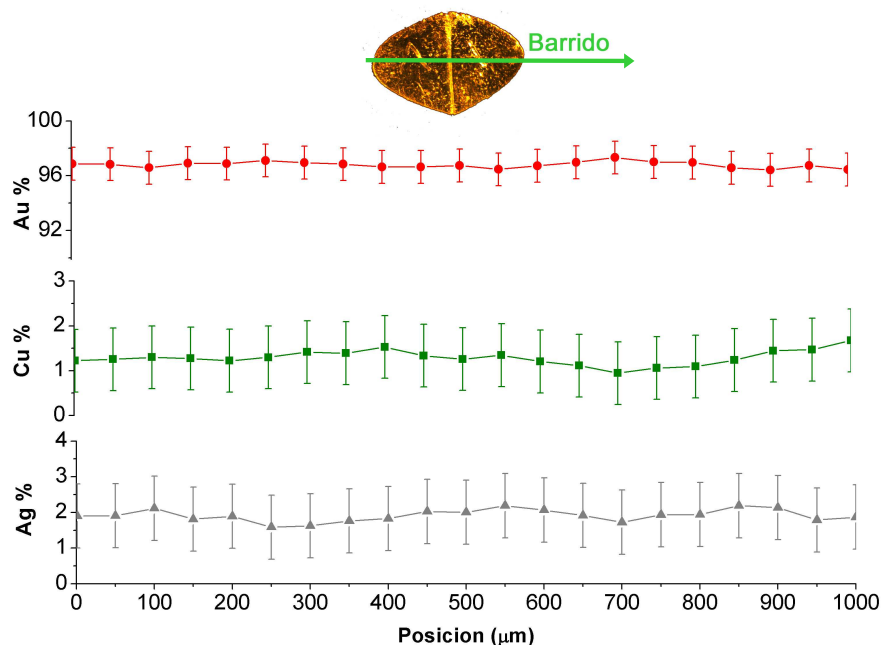


Figura 3.23: Análisis de la soldadura autógena mediante micro-XRF.

El barrido de la zona de soldadura de la aleación H no evidencia cambios composicionales.

autógena tiene la misma composición que las partes y se unen sólo mediante el aporte de calor. Sin embargo, se podría considerar que este tipo de soldadura se llevara a cabo mediante el uso de algún tipo de material “mimético”, es decir, de composición muy parecida a la aleación de partida, como por ejemplo un polvo de oro aglutinado mediante un pegamento orgánico [68]; a diferencia de la soldadura por aleación que emplea un material con un punto de fusión inferior a las partes que se quieren unir. Al tener las partículas de polvo una gran superficie en relación a su volumen, esto facilitaría la fusión del metal. Para ello se realizó otro experimento, en este caso se elaboró una aleación XXL con una composición de 76 % de Au, 15 % de Ag y 10 % de Cu y se soldaron dos láminas con polvo de la misma aleación, también se soldaron dos láminas de la aleación H pero con polvo de oro puro (99.9%). Los

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

resultados obtenidos de todas estas pruebas se presentan en la tabla 3.5 y en esta última experiencia tampoco se observan cambios significativos.

Muestra	Au wt. %	Ag wt. %	Cu wt. %
H Lámina	96.6	2.1	1.3
H Soldadura	97.0	1.9	1.0
H Lámina	96.7	2.0	1.3
XL Lámina	81.5	12.0	6.4
XL Soldadura	81.7	11.9	6.3
XL Lámina	81.6	11.6	6.8
H Lámina(★)	97.5	2.2	1.3
H Soldadura(★)	96.8	2.2	1.5
H Lámina(★)	97.6	2.0	1.3
XL Lámina(★)	80.8	13.2	5.9
XL Soldadura(★)	80.7	12.8	6.1
XL Lámina(★)	81.4	12.1	5.2
H Lámina (●)	96.6	1.9	1.7
H Soldadura (●)	97.5	1.4	1.1
H Lámina (●)	96.7	2.1	1.2
XXL Lámina (●)	76.6	14.2	9.2
XXL Soldadura (●)	76.4	15.9	7.7
XXL Lámina (●)	76.1	15.9	7.8

Tabla 3.5: Resultados de la soldadura autógena. Los datos marcados con (★) corresponden a un incremento del tiempo de exposición al calor mientras que los marcados con (●) corresponden a la soldadura con polvo de oro. La incertidumbre relativa máxima es del 2 % para Au, 5 % para Ag y 8 % para Cu.

Considerando los resultados de los análisis hay que suponer, por lo tanto que la soldadura encontrada por el Prof. Demortier y catalogada como soldadura por *fusión local* se haya llevado a cabo empleando otros métodos. La disminución de la concentración de plata y cobre en la zona de soldadura podría ser debida a un proceso químico de reacción que involucren ácidos que disuelvan selectivamente los metales menos nobles de la aleación. Este tipo de método podría ser parecido al que emplearon las poblaciones indígenas del Sur de América para producir

3.3 Resultados y discusión

varios objetos de orfebrería con aleaciones de Au-Cu llamados Tumbaga [69].

Soldaduras de este tipo no son muy frecuentes en objetos arqueológicos pero sin embargo han sido encontradas por otros autores [35, 40, 50, 70] y también, en algunos objetos que se presentarán en los capítulos siguientes. Por tanto, a partir de ahora, en este trabajo, se denominaran soldaduras autógenas aquellas uniones que no muestran cambios composicionales, mientras se llamaran soldaduras por fusión local las uniones que evidencian un aumento de la concentración de oro y una disminución del contenido de plata y cobre.

3.3.4 Relación entre el tipo de soldadura y la temperatura de fusión

Los antiguos orfebres utilizaban varios materiales y técnicas de soldadura para crear joyas con motivos decorativos muy complejos, de hecho es habitual encontrar evidencias del uso de diferentes técnicas de unión, utilizadas para soldar elementos con formas y funciones distintas en un mismo objeto. Esta mezcla de metodologías de soldadura está relacionada con la temperatura a la que ocurren los distintos procesos. Las joyas complejas se producen en varias etapas, para que las partes del objeto ya preparadas y unidas no resulten dañadas, cada una de las etapas en la elaboración de la pieza involucra una temperatura cada vez menor.

Por esta razón es interesante poder relacionar la composición tanto de las aleaciones de las láminas como de las zonas de soldadura con la temperatura de fusión a la cual tiene lugar el proceso. Para esto, una vez caracterizado el tipo de soldadura y las aleaciones presentes en un objeto, se utiliza las curvas de *liquidus* del diagrama de fase de las aleaciones Au-Ag-Cu. Estas curvas indican la temperatura a la cual existe la fase líquida y por debajo de la cual se inicia el proceso de solidificación con la coexistencia del metal fundido y de los cristales que comienzan poco a poco a formarse. Estos datos nos proporcionan la temperatura alcanzada en el proceso de soldadura y, por lo tanto, nos puede guiar a la hora de realizar hipótesis sobre las diversas etapas de construcción de un objeto y proporcionarnos una valiosa información

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

para su correcta conservación y restauración.

Como ejemplo de esta relación se presenta en el diagrama ternario Au-Ag-Cu los resultados de micro-XRF de los tres tipos de soldadura obtenidas mediante arqueología experimental para la aleación H. Este diagrama ternario ha sido superpuesto al diagrama de fase con las proyecciones de *liquidus* para aleaciones entre 70-100 wt.% de Au y 0-30 wt.% Ag y Cu (Fig. 3.24).

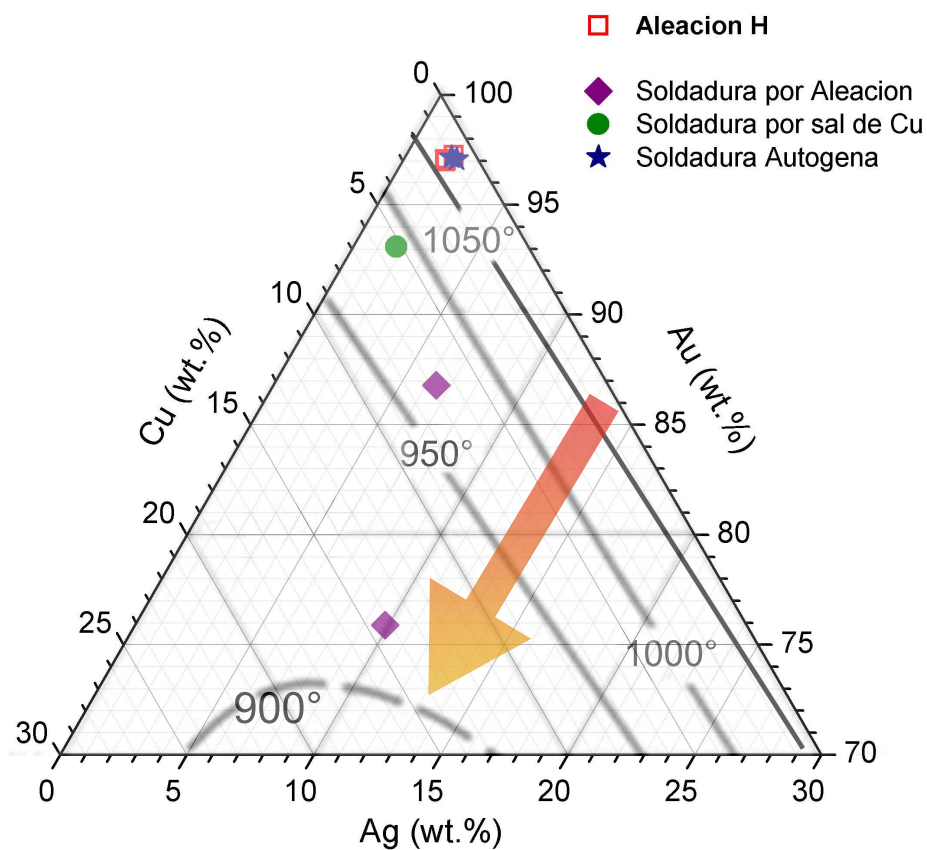


Figura 3.24: Relación entre composición de las aleaciones y temperatura de fusión. Diagrama ternario Au-Ag-Cu de los tres tipos de soldadura llevadas a cabo para la aleación H.

La gráfica de la figura 3.24 muestra claramente que los tres tipos de

3.3 Resultados y discusión

soldaduras antes descritos, difusión de sal de Cu, aleación y autógena, presentan tres distintos puntos de fusión. En el caso de la producción de joyas esto permite soldar varios elementos en momentos distintos del proceso de construcción sin que se funda o altere los que ya han sido colocados.

Es importante evidenciar, sin embargo, que las zonas de unión analizadas no presentan la misma temperatura a la cual ha ocurrido el proceso. Por ejemplo, los puntos de soldadura por aleación, símbolos morados en la figura 3.24, presentan una temperatura superior a 900 °C mientras que la aleación soldante empleada para la unión tiene una temperatura de fusión inferior a este valor. Esto es debido a que, durante el proceso de soldadura, la aleación soldante y la aleación de los elementos que se quieren unir se mezclan obteniéndose así una composición intermedia en la zona de unión. La composición resultante de la zona de unión varía según el área analizada ya que, como se ha visto anteriormente, se crean gradientes de concentraciones a escala micrométrica, de hecho los dos puntos morados mostrados en la figura 3.24 son dos puntos de la misma zona de unión tomados a distancias muy cercanas (decenas de micrómetros de distancia), por lo tanto la comparación de los datos analíticos con los diagramas de fase proporciona una idea de la temperatura de fusión, válido para avanzar hipótesis acerca de las etapas de construcción de un objeto (comparando las distintas aleaciones) y no como una caracterización absoluta de las temperaturas de fusión alcanzadas en la elaboración. Una situación análoga se obtiene también para la soldadura por difusión de sal de Cu.

Este aspecto es importante tenerlo presente cuando se estudian las joyas arqueológicas, ya que al relacionar la concentración de las aleaciones con los diagramas de fases obtendremos una estimación de las temperaturas a las que han ocurrido los procesos, y aunque sólo sea una estimación es muy importante esta información para establecer el orden en el cual ha sido fabricado un determinado objeto, ya que en un sistema homogéneo de aleaciones las relaciones entre concentración y temperatura se respetan.

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

3.4 Reproducción y análisis de un pendiente de disco

Después de haber elaborado los tres tipos de soldaduras se reprodujo una réplica de un pendiente de disco, producción típica de la orfebrería etrusca.

La elaboración de este objeto ha sido útil para comprender las técnicas básicas de producción de los elementos decorativos, como hilos y láminas, la técnica del granulado y la del repujado. Aprender estas técnicas nos ha permitido entender mejor los procesos y las etapas necesarias para realizar una pieza de orfebrería.

La figura 3.25 muestra la réplica elaborada, utilizando las antiguas técnicas de orfebrería, en el taller de orfebrería de D. Alessandro Pacini (Montepulciano, Italia).

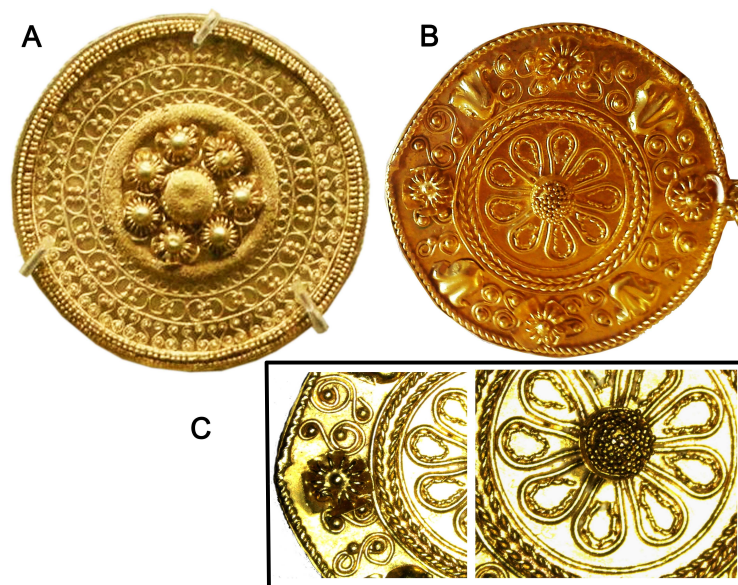


Figura 3.25: Reproducción de un pendiente de disco mediante arqueología experimental. A) Pendiente de disco etrusco, s. V a.C., British Museum. B) Reproducción de un pendiente de disco con patrón decorativo de fantasía. C) Detalles de la decoración a *pulvisculo* y de la filigrana.

3.4 Reproducción y análisis de un pendiente de disco

Las técnicas empleadas han sido:

- Producción de láminas mediante martilleado
- Producción de hilos a partir de láminas
- Realización de filigrana y de hilos decorados
- Producción de gránulos para la decoración
- Elaboración de los elementos decorativos mediante repujado y estampado
- Preparación de los elementos necesario para la soldadura (sal de Cu, aleación soldante, etc.)
- Uso de un horno de carbón de leña

Para fabricar el pendiente, una vez realizados todos los elementos decorativos, se emplearon las tres técnicas de soldadura antes descritas, en particular se empleo la soldadura autógena para unir los hilos entre si en forma de círculos antes de ser fijados a la lámina soporte; la soldadura por aleación se usó para soldar los gránulos centrales de las flores con forma de muelle, mientras que la soldadura por sal de cobre se utilizó para unir todos los demás elementos a la lámina base y para el *pulvisculo* en el centro de la flor.

Esta reproducción ha sido analizada mediante micro-XRF, los resultados obtenidos se muestran en la gráfica ternaria de la figura 3.26.

Los resultados obtenidos muestran el uso de una aleación homogénea para la producción de los elementos decorativos con un elevado contenido en Au (oro comercial de 24 quilates) y las variaciones composicionales que caracterizan el uso de una soldadura por difusión de sal de Cu. La zona de unión de la filigrana ha sido llevada a cabo mediante soldadura autógena y tampoco en este caso se han evidenciado cambios en la composición de la zona de soldadura, como demuestra la estrella de color celeste en la figura 3.26. No ha sido posible analizar las zonas donde se había utilizado la soldadura por aleación soldante por problemas geométricos.

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

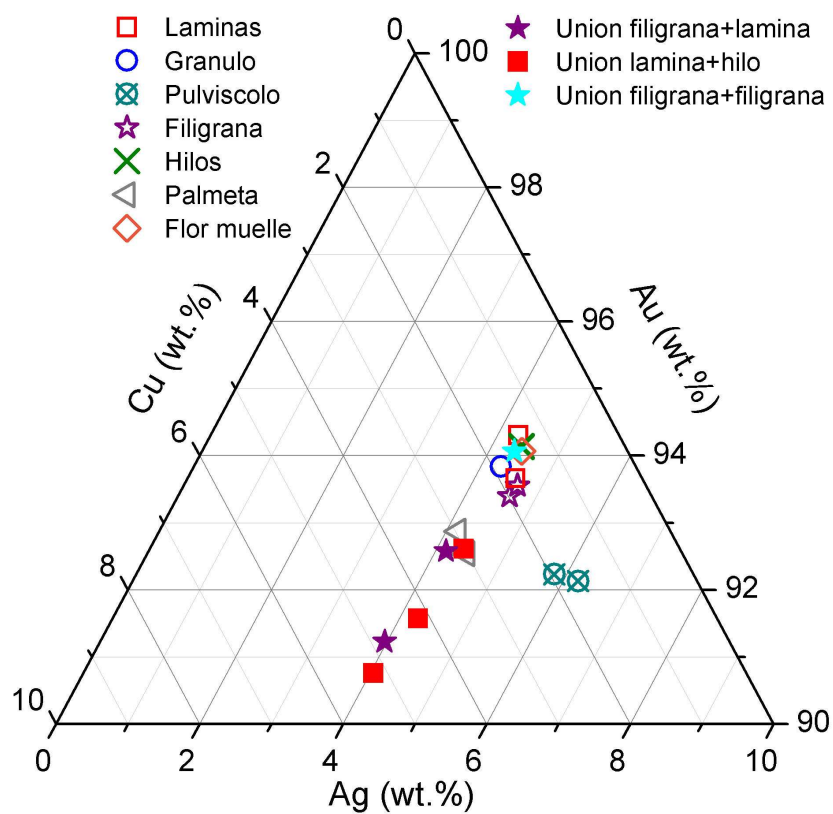


Figura 3.26: Análisis mediante micro-XRF de la réplica experimental del pendiente a disco. Concentración de Au-Ag-Cu de los elementos decorativos y sus zonas de soldaduras. Las incertidumbres relativas consideradas son: Au 1 %, Ag 3 %, Cu 10 %.

3.4 Reproducción y análisis de un pendiente de disco

3. Estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad

Síntesis

El método de la arqueología experimental utilizado en este trabajo para la reconstrucción de las técnicas de soldadura empleadas en la antigüedad, combinado con el análisis de las réplicas realizadas se ha demostrado una herramienta útil para la caracterización de los procesos de soldadura.

Para el estudio de las técnicas de soldadura han sido fabricadas cuatro distintas aleaciones a base de oro (tabla 3.2) y se han realizado los tres tipos de soldaduras documentados en las fuentes antiguas:

- Soldadura por difusión de sal de Cu,
- Soldadura por aleación
- Soldadura autógena

Cada tipo de técnica de unión ha sido caracterizado tanto a nivel microestructural, como a nivel composicional.

La soldadura por difusión de sal de Cu no evidencia cambios estructurales en la zona de unión. Los análisis metalográficos muestran una estructura de cristales hexagonales de grandes dimensiones en toda la superficie analizada, evidenciando en la zona de unión solo una pequeña variación en las dimensiones de los cristales (Fig.3.14). Los análisis composicionales han constatado un aumento de la composición de Cu en la zona de unión, acompañado por una leve disminución del porcentaje de Au (Figs. 3.15, 3.16).

La soldadura por aleación ha evidenciado una estructura muy compleja en la zona de unión. Los análisis por SEM y metalográficos muestran una estructura dendrítico-porosa muy extensa en la zona de soldadura debida a la aleación soldante (con bajo punto de fusión), y superpuesta a la estructura de la aleación inicial de las láminas (Fig. 3.18). Los análisis composicionales muestran un incremento de la concentración de Ag y Cu en la zona de unión y una disminución de la concentración de Au (Figs. 3.20, 3.19).

La soldadura autógena no ha evidenciado cambios ni a nivel estructural (Fig. 3.22), excepto leves señales típicas de un proceso térmico, ni a nivel composicional (Fig. 3.23). Con el fin de confirmar varias hipótesis se llevaron a cabo otros experimentos donde se tuvo en cuenta el tiempo de exposición al calor y el tipo y cantidad de material involucrado en el proceso. Los resultados han mostrado un comportamiento análogo a los casos precedentes, ninguna variación composicional de la zona de soldadura. Se concluye por lo tanto que este tipo de unión, llevado a cabo solo con el aporte de calor, no evidencia cambios composicionales.

CAPÍTULO

4

Caracterización no-destruictiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

4.1 La orfebrería tartésica

Los orígenes de la cultura tartésica son hoy en día todavía objeto de discusión ya que las investigaciones históricas, empezadas a principio del siglo XX, todavía no han terminado. El mayor problema a la hora de establecer el comienzo de esta cultura reside en el hecho de que son muy escasas las fuentes literarias y las evidencias arqueológicas del inicio de esta cultura. Hay numerosos artículos y libros que argumentan y describen el nacimiento de la cultura tartésica [71–74], por lo tanto no entraremos en los detalles de este aspecto. Lo que consideraremos aquí, es que los tartesos fueron un pueblo que se halló presente en el suroeste de la Península Ibérica desde la Edad del Bronce hasta el siglo IV a.C.

4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

y que su cultura y su economía estuvieron fuertemente relacionada con las colonias fenicias de las zonas costeras de la Península.

La orfebrería tartésica nace y se desarrolla entre finales del siglo VIII hasta el siglo V a.C [75], periodo de transición en la Península Ibérica entre la fase final de la Edad del Bronce y el comienzo de la Edad del Hierro. La producción de oro tartésica presenta algunas características técnicas similares a la colonial fenicia (Mediterránea), ya que adopta y reproduce las técnicas de soldadura, granulado y filigrana pero difiere en las formas, la simbología decorativa y el tamaño de los objetos. Las características más relevantes son [75]:

- **El tamaño:** los objetos tienden a adoptar el mayor tamaño posible dada su funcionalidad y en algunos casos se crean formas nuevas.
- **Joyas complejas:** aparecen joyas muy complejas constituidas por varias piezas unidas entre sí en varios modos (como las arracadas). Se encuentran en los depósitos arqueológicos distintas joyas que representan un conjunto, con un peso elevado (superior a 3 kilos), que evidencia el estatus social y económico de uno o más individuos.
- **Filigrana y granulado:** amplio uso de la filigrana y del granulado, obteniéndose decoraciones muy complicadas. Los patrones decorativos son principalmente de tipo geométrico y el tamaño de los granos es normalmente superior a los 300 μm de diámetro.
- **Motivos decorativos:** las decoraciones son utilizadas en concepto ornamental y no por razones iconográficas. Se adoptan algunos de los motivos decorativos orientales, aunque se utilizan de manera libre (como por ejemplo las rosetas).

Un ejemplo espectacular de orfebrería tartésica es el constituido por el tesoro de *El Carambolo* (Museo Arqueológico de Sevilla, Fig. 4.1), donde se encuentran resumidos los puntos característicos mencionados anteriormente.

Para poder entender y apreciar la orfebrería tartésica es imprescindible resumir las características de las otras técnicas metalúrgicas de producción de objetos en oro por parte de las otras dos culturas que están presentes en la Península Ibérica.



Figura 4.1: Ejemplo de joyería Tartésica. Tesoro de *El Carambolo*, Museo Arqueológico de Sevilla (Foto de la colecciones del Museo Arqueológico de Sevilla).

En la etapa del Bronce Final, en la zona atlántica de la Península Ibérica (Fig. 4.2), hay una producción de objetos de oro (denominada *producción atlántica*) con características muy precisas: objetos cilíndricos, con simetría de revolución, que presentan la superficie decorada en bandas paralelas, producidos por lo general mediante el uso de la técnica de la cera perdida. Estos objetos, por tanto, son macizos e incluyen joyas pesadas y de gran tamaño. Hay numerosos objetos que representan este tipo de producción, como por ejemplo los torques dobles de Sagrajas (Badajoz) o el brazalete de Estremoz (Portugal) [75].

Desde el siglo VII a.C. hasta el siglo II a.C. toma fuerza en la zona costera del suroeste de España (Fig. 4.2), una producción metalúrgica relacionada con la llegada y el progresivo asentamiento de colonos fenicios que desde un punto de vista tecnológico y geográfico es

4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

contrapuesta a la producción atlántica. La característica principal de este tipo de producción (denominada *producción mediterránea*) reside en el uso de tres técnicas: soldadura, filigrana y granulado. La producción de este periodo por lo general se caracteriza por joyas ligeras, huecas, obtenidas mediante la unión de muchos pequeños detalles que forman en conjunto el patrón decorativo del objeto. Los objetos son casi siempre de pequeños tamaños, obtenidos mediante el trabajo láminar, a veces enriquecidos por materiales policromos (pasta vítrea, piedras, etc.) y que presentan ornamentación de carácter orientalizante, como las rosetas, las flores de loto, las palmetas y otros [75].

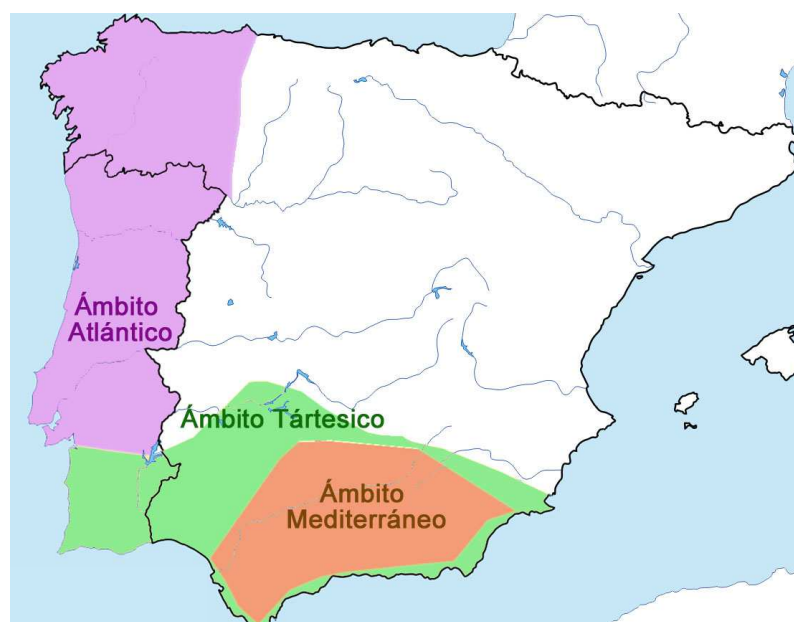


Figura 4.2: Localización geográfica de los ámbitos tecnológicos en la Península Ibérica. El mapa muestra la localización del ámbito Atlántico, Tartésico y Mediterráneo.

Es en este entorno tecnológico de transición donde se sitúa el Tesoro de *El Carambolo* y por lo tanto esto representa unas de las razones de su gran importancia. Hay que destacar, además, que el sitio arqueológico de *El Carambolo* fue por mucho tiempo el hallazgo más extenso y más

4.2 El contexto arqueológico del yacimiento de *El Carambolo*

completo que se estudió en el sur de la Península Ibérica y que en el momento de su descubrimiento contribuyó a despertar un nuevo interés, tanto académico como social, por la cultura tartésica.

En las secciones siguientes de este capítulo se resumirá brevemente la circunstancias del hallazgo del tesoro, se detallarán los resultados obtenidos sobre un conjunto de joyas de este espectacular conjunto de piezas, y se discutirán estos resultados enfocándolos en el ámbito tecnológico antes descrito, hasta llegar a trazar las distintas etapas de construcción de uno de los objetos del tesoro.

4.2 El contexto arqueológico del yacimiento de *El Carambolo*

En 1958, se descubrió accidentalmente un tesoro rico en oro en el suroeste de la Península Ibérica. El lugar del descubrimiento se encuentra en lo alto de una colina llamada *El Carambolo* (Fig. 4.3), en el municipio de Camas (Sevilla). Pocos días después del descubrimiento ya se informaba a la sociedad sobre el hallazgo de un magnífico tesoro tartésico por parte del Prof. Juan de Mata Carriazo [76]. Las excavaciones empezaron justo después de su descubrimiento (entre 1959 y 1970), y sólo comprendieron una parte reducida de dicha colina [71]. Sin embargo, la mayor parte del asentamiento arqueológico ha sido posible analizarlo y contextualizarlo únicamente después de las últimas intervenciones realizadas en 2005, las cuales han revelado la complejidad del lugar tanto a nivel funcional como social. De hecho, el sitio arqueológico muestra la presencia de tres periodos diferentes de ocupación: el primero tiene lugar durante el Calcolítico; el segundo data de la Edad del Bronce y el último de principios de la Edad del Hierro [77].

El tesoro se encontró en el estrato correspondiente a la Edad del Hierro, que cuenta con un área muy extensa de intensa actividad (alrededor de 4500 m²). Las estructuras arquitectónicas (un complejo de carácter monumental) y los elementos arqueológicos restituidos por las excavaciones (cerámicas, objetos votivos, metales, etc.) pertenecientes al tercer periodo, se han relacionado con las colonias fenicias del valle del río Guadalquivir (ej: Cádiz, Sevilla y Coria del Río). Los análisis arqueológicos han identificado el asentamiento como un santuario

4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

oriental-fenicio con una gran actividad artesanal, comercial y religiosa [78].

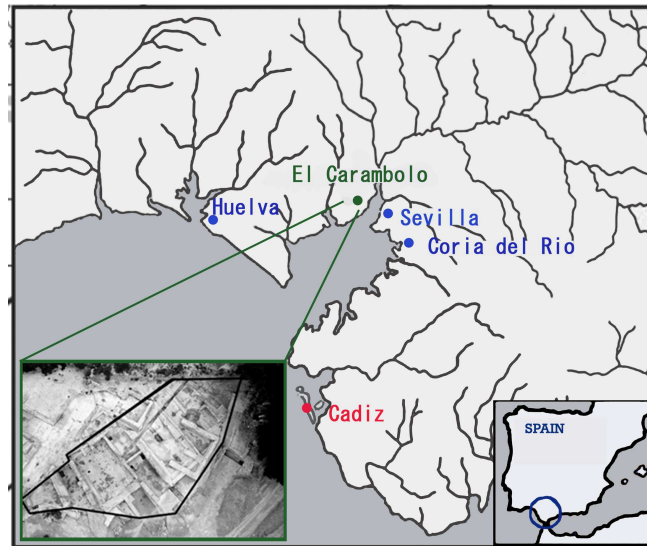


Figura 4.3: El yacimiento de *El Carambolo*. Ubicación del sitio arqueológico de *El Carambolo* en la Península Ibérica y antigua desembocadura del río Guadalquivir. Planimetría de las construcciones del Santuario D (adaptado de [79]).

4.3 El tesoro

El tesoro de *El Carambolo*, fechado en el periodo comprendido entre los siglos VIII y VI a.C. [80] o entre los siglos VII y VI a.C. [81], está compuesto de 21 piezas ornamentales, las cuales constituyen una unidad tipológica y estilística sin paralelo en el campo arqueológico. El análisis estilístico de los objetos permite clasificarlo en tres grupos diferentes: el Grupo 1 está formado por uno de los pectorales (con decoración compleja), una serie de 8 placas y el par de brazaletes; el Grupo 2 formado por el otro pectoral y la otra serie de 8 placas (con decoración simple); y finalmente el grupo 3 está formado únicamente por el collar [80].

Desde un punto de vista tecnológico, el tesoro se ha interpretado como la fusión de dos ámbitos de conocimiento metalúrgico diferentes: Indígena (Atlántico) y Fenicio (Mediterráneo oriental). De hecho, desde la Edad del Bronce hasta los inicios de la Edad del Hierro, estuvieron presente dos influencias tecnológicas diferentes en el sur de la Península Ibérica: la tecnología del área atlántica, la cual se caracteriza por el uso del método de la cera perdida que mediante un único proceso de fundido se obtienen joyas macizas; la del área mediterránea que se distingue por la asociación de tres técnicas características: filigrana, granulación y soldadura, con una producción de objetos ligeros y generalmente de pequeñas dimensiones [82].

El tesoro se define como un conjunto de piezas que no pertenece a un ámbito tecnológico concreto sino que en él conviven formas y técnicas propias de los dos ámbitos (Fig. 4.4). Del ámbito oriental proviene el modelado de láminas por batidos para formar las estructuras, las láminas peraltadas sobre la que se sueldan diversos elementos y el modelado con diferentes punzones y troqueles para dar forma a distintos elementos decorativos. Al ámbito atlántico pertenecen la técnica de fundido con cera perdida utilizada para la elaboración de las tiras de púas, tanto del pectoral como de las placas con rosetas, además de la forma cilíndrica de los brazales, su gran tamaño y la decoración en bandas paralelas.

Este tesoro presenta unas características morfológicas y de manufactura que no se han encontrado en otros objetos del mismo periodo en la Península Ibérica [80], salvo el caso aislado de dos brazaletes de Oporto (Portugal), los cuales no se localizaron en un contexto arqueológico preciso [83] y por eso su descubrimiento suscitó un gran interés tanto a nivel tecnológico como sociológico. Por tanto, el tesoro de *El Carambolo*, parece ser el resultado de la combinación de diferentes técnicas y estilos, creando así una nueva tipología diferente a la existente; estos objetos, parecen sugerir la coexistencia entre la civilización local y las colonias fenicias, aunque hasta ahora no hay claras evidencias de esta posible transición tecnológica al no haberse encontrado ningún otro tesoro en la Península.

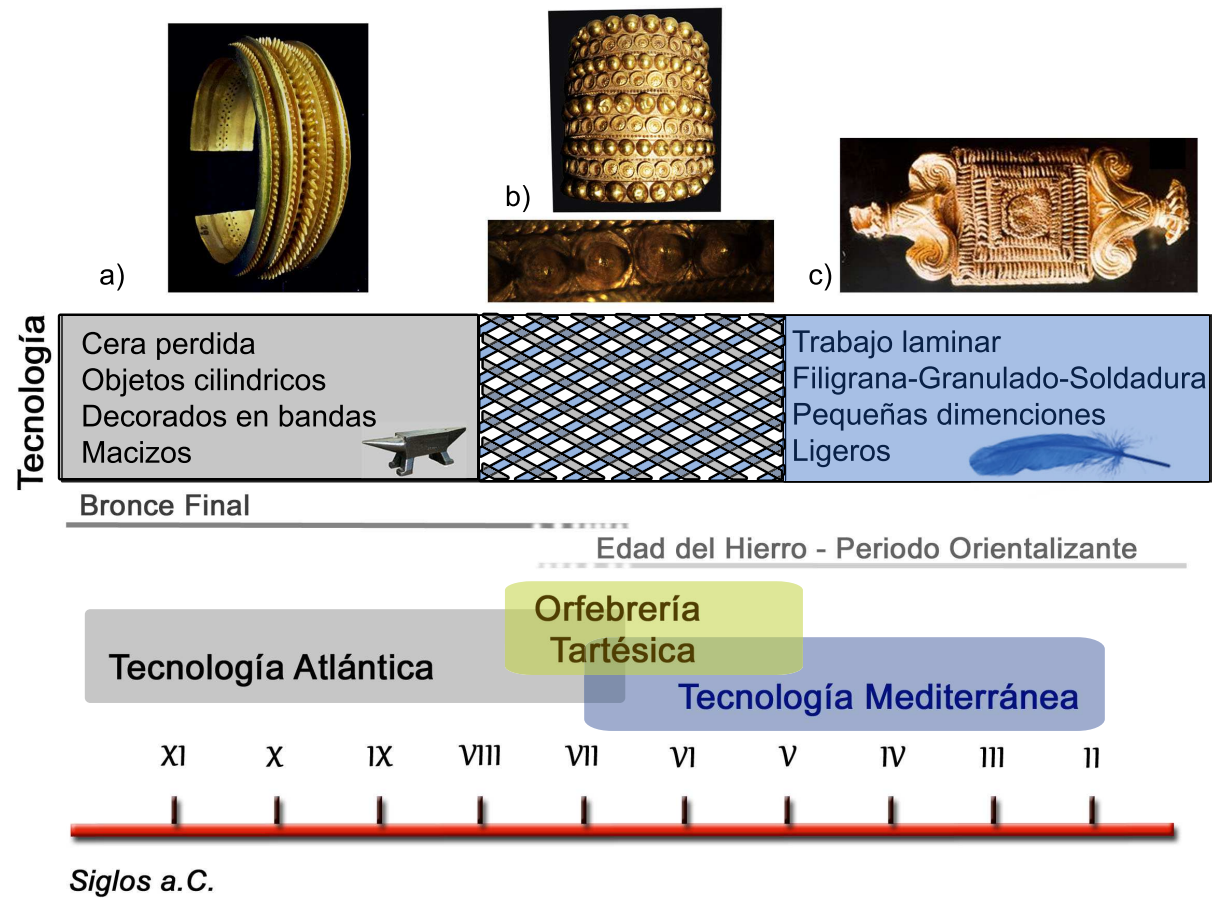


Figura 4.4: Interacción tecnológica en la Península Ibérica. Resumen esquemático de la interacción tecnológica entre el ámbito Atlántico-Tartésico-Mediterráneo en la etapa del Bronce Final - Principio de la Edad del Hierro. a) Unos de los brazaletes de Villena, b) Un brazalete y detalles de las tiras de púas macizas de las placas y pectoral complejos del tesoro de *El Carambolo*, c) Placa de Ecija.

4.3.1 Descripción de las joyas analizadas

Como se ha mencionado anteriormente, el tesoro de El Carambolo se puede dividir en tres grupos basándose en el tipo de decoración que presenta. En este estudio se presentarán los resultados obtenidos para los objetos del Grupo 1 del tesoro, que con sus once piezas con decoración compleja, representa el grupo más numeroso (Fig. 4.5).

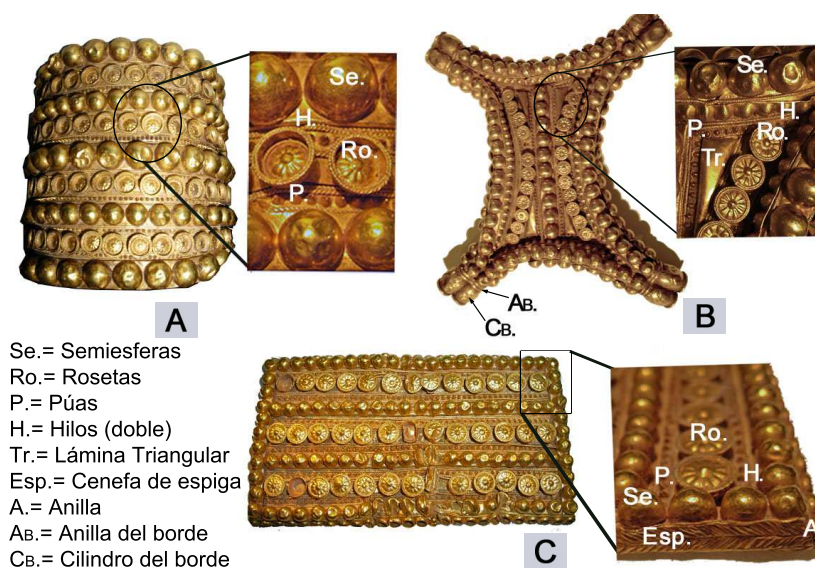


Figura 4.5: Descripción de las joyas del Grupo 1. A) uno de los dos Brazaletes, B) El pectoral con decoración compleja, C) Una de las ocho placas complejas.

Toda estas joyas tienen el mismo tipo de decoración, que consiste en bandas paralelas de semiesferas (Fig. 4.5; Se.), generalmente colocadas sobre una lámina peraltada, alternadas con bandas de cápsulas con rosetas, (una lámina en forma de copa que está tapada con una lámina circular estampada con una roseta de once pétalos Fig. 4.5; Ro.). Las cápsulas con rosetas están colocadas sobre una lámina cortada en tira en el caso de los brazaletes, o directamente sobre la lámina estructural (lámina base), en el caso de las placas y del pectoral. Como separación entra las bandas de semiesferas y las cápsulas con rosetas aparecen tiras de púas (Fig.4.5; P.) y dos hilos torsionados colocados en sentido

4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

contrario para formar un motivo de trenza (Fig.4.5; H.)[80].

Estos elementos decorativos comunes han sido posicionados alternativamente formando bandas paralelas. Este tipo de diseño (bandas paralelas) ha sido encontrado en otras joyas, principalmente en brazaletes de oro de producción Atlántica [83, 84].

Las joyas presentan otros elementos que completan el patrón decorativo, éstos son específicos para cada objeto y están relacionados con su forma específica (última columna de la tabla 4.1). Por ejemplo, en el caso de las placas los bordes están rematados con elementos decorativos propios: los lados cortos están decorados con una cenefa con motivo de espiga (Esp. en Fig.4.5; C), mientras que en los lados largos hay 26 anillas (A. en Fig.4.5; C). A lo largo de los lados mayores de la lámina, y de forma simétrica, se realizan agujeros circulares cuya rebaba se ocultan mediante las anillas.

En el caso del pectoral cuatro láminas triangulares lisas (Tr. en Fig.4.5; B) libres de decoración rellenan los ángulos del cuerpo cuadrangular; ocho pequeños cilindros y dieciséis anillas (respectivamente CB. y AB. en Fig.4.5; B) se posicionan en parejas (dos a dos) en los cuatro ángulos para completar los extremos.

La tabla 4.1 resume la decoración característica de cada joya del Grupo 1, así como las variaciones entre los distintos objetos y la decoración adicional propia de los brazaletes, las placas y el pectoral.

	N° de objetos	Peso (g)*	Dimensiones (cm)	Tipo de estructura	Decoración principal				Decoración Adicional
					Semiesferas	Rosetas	Hilos	Púas	
Brazaletes	2	550 y 525	11 Ø 10 h	Lámina cilíndrica	Grandes + Medianas	Roseta dentro de la cápsula + 3 hilos trenzados	Sección circular	Huecas (repujadas)	Tira de lámina debajo de las Rosetas
Placas	8	873 (total)	11x6 (4) 11x2.5 (4)	2 Láminas rectangulares	Medianas	Roseta sobre la cápsula + 2 hilos trenzados	Sección cuadrada	Macizas	52 anillas laterales cenefa de espiga
Pectoral	1	245	19 en diagonal	4 tubos cilíndricos huecos + lámina cuadrangular	Medianas	Roseta sobre la cápsula + 2 hilos trenzados	Sección cuadrada	Macizas	4 láminas triangulares 4 tiras de semiesferas 8 cilindros de bordes 16 anillas de borde

Tabla 4.1: Características de la decoración de las joyas del Grupo 1. Resumen de los elementos decorativos y estructurales. * El peso de los objetos procede de la referencia [72]

4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

Aunque el tesoro de *El Carambolo* ha atraído la atención de numerosos investigadores falta por realizar un estudio detallado de los procesos de soldadura empleados y de las técnicas de producción. Un estudio previo de las aleaciones utilizadas para producir las piezas fue llevado a cabo por varios miembros del grupo de Física Nuclear Aplicada de la Universidad de Sevilla [80] mediante un equipo portátil de XRF. Sin embargo, disponiendo ahora de un equipo portátil de micro-XRF ha sido posible realizar un estudio más minucioso.

En las siguientes secciones se presentan los resultados relativos al Grupo 1 del tesoro de *El Carambolo* con los siguientes propósitos:

- i. Caracterizar la composición de la aleación de los diferentes objetos y/o elementos decorativos para determinar si están realizados a partir de una misma aleación homogénea, lo cual podría indicar una misma producción.
- ii. Identificar los métodos de soldadura y las técnicas de manufactura con el objetivo de poder discutir si las joyas han sido producidas por un orfebre o por diferentes.
- iii. Aportar más información para la discusión arqueológica acerca de la posibilidad de su realización por la población nativa [72, 73, 80, 82] o por orfebres foráneos de cultura oriental-fenicia [85] en la realización del tesoro.

Uno de los requisitos más importantes relativo al estudio de objetos arqueológico es realizar análisis no destructivos, una posibilidad es utilizar la técnica PIXE lo que supone el traslado de las piezas a las instalaciones del laboratorio (diferentes joyas tartésicas han sido estudiadas por este procedimiento [86]), pero en este caso debido a la gran importancia del tesoro solo se permitía su análisis *in-situ* aprovechando su exposición al público, por tanto se utilizó el equipo portátil de micro fluorescencia de rayos X (micro-XRF) descrito en la sección 2.3. Un pequeño fragmento de una de las placas se pudo analizar en el Centro Nacional de Aceleradores (CNA) de Sevilla mediante la técnica PIXE, ello ha sido útil, por un lado, para completar los análisis de micro-XRF ya que, algunas de las áreas de soldadura y de las decoraciones de las placas eran inaccesibles con el equipo

de fluorescencia, siendo mucho más fácil su análisis en la línea del haz externo del CNA y por otro lado, para demostrar la capacidad del equipo de micro-XRF para sustituir satisfactoriamente a la técnica PIXE en el campo arqueométrico, en particular cuando el análisis *in situ* es indispensable.

4.4 Método de análisis

El protocolo de análisis usado para obtener un estudio estadístico satisfactorio prevé la selección de los elementos decorativos principales, comunes a todos los objetos, resumidos en la tabla 4.1, como: láminas estructurales, que forman la estructura principal del objeto; láminas peraltadas; semiesferas; cápsulas con rosetas; hilos trenzados y púas; con el fin de comparar las piezas. La mayoría de los resultados presentados corresponden al promedio de 3 ó 4 medidas (con una desviación estándar inferior a 0.5 wt. %) ya que se procuró analizar un mínimo de tres puntos por cada decoración y/o zona de interés. Las zonas de unión accesibles (geométricamente planas y limpias) fueron localizadas gracias al uso de un microscopio óptico. Los resultados se expresan en término de porcentaje en peso (wt. %) y se normalizaron al 100 %.

En la tabla 4.2 se resumen las características principales del dispositivo experimental utilizadas para los análisis de micro-XRF. Los espectros adquiridos fueron ajustados con el programa WinQxas [23], utilizando para la cuantificación el método de sensibilidad descrito en la sección 1.5. Para obtener los coeficientes de sensibilidad, se analizaron dos patrones con composiciones similares a las muestras arqueológicas (90 % Au, 8 % Ag, 2 % Cu y 96 % Au, 2 % Ag, 2 % Cu). Las incertidumbres relativas obtenidas con el programa WinQxas fueron del 3 % para Au, 6 % para Ag y 11 % para Cu.

Para el análisis del fragmento de placa que se realizó con la técnica PIXE, se utilizó la línea del haz externo asociada al acelerador tandem de 3 MV (NEC 9SDH-2 Pelletron) del CNA [40]. Se irradió con un haz de protones de 2.2 MeV siendo el tamaño de haz alrededor de 100 μm . Las características experimentales y analíticas fueron similares a las que se utilizaron para el estudio de otras joyas de oro [38, 39]. De los análisis de

4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

Tubo rayos X	iMOX-MRF microfoco
Ánodo	Rh
Voltaje	50 KV
Corriente	600 μ A
Filtro	Al (1mm)
Policapilar	115mls03 (IFG)
Tamaño de haz	30 μ m
Distancia de trabajo	10 mm
Detector	Super SDD Amptek
Área activa	25 mm ²
Espesor del cristal	500 μ m
Resolución	127 eV a 5.9 keV

Tabla 4.2: Parámetros empleados para los análisis de micro-XRF.
Características principales del dispositivo experimental utilizadas para los análisis de micro-XRF.

PIXE solo se tuvieron en cuenta los análisis de los elementos de la placa que no pudieron ser analizados por micro-XRF.

4.5 Resultados y discusión

4.5.1 Análisis de las aleaciones de oro

Para la caracterización de las aleaciones de oro de las joyas del Grupo 1 del tesoro de *El Carambolo* se han realizado más de 200 puntos de análisis de los elementos estructurales y ornamentales de los objetos (sin contar las zonas de soldaduras). Los resultados han evidenciado que las aleaciones ternarias empleadas muestran una elevada concentración de oro, presentando valores entre 93 y 95 % de oro, entre 3.5 y 5 % de plata y entre 1 y 2 % de cobre, y también que son bastante homogéneas, como se observa en la figura 4.6, donde se muestran los resultados de micro-XRF de las aleaciones de los diferentes elementos decorativos y láminas, representándose el valor promedio para las placas, los brazaletes y el pectoral por separado.

La mayoría de los depósitos de oro contienen pequeñas cantidades de cobre y plata que durante el proceso de trabajo del metal quedan

4.5 Resultados y discusión

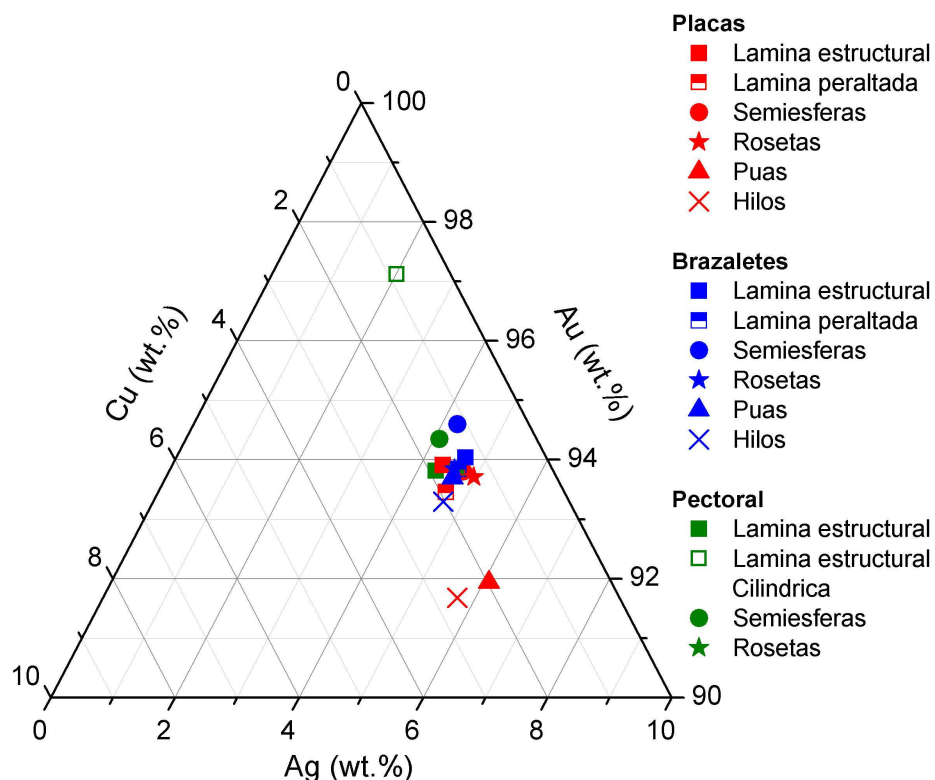


Figura 4.6: Análisis de las aleaciones. Diagrama ternario (Au-Ag-Cu) que representa los valores promedios de las concentraciones de los elementos de las joyas del Grupo 1.

inevitablemente retenidas en la materia resultante [87]. Los valores usuales de plata para los yacimientos de oro se encuentran entre el 1 % y el 50 %; en concreto, en la Península Ibérica el contenido de plata oscila entre el 3 % y el 20 % y la concentración de cobre es inferior al 2 % [88–90]. Sin embargo, si el contenido de cobre en objetos arqueológicos excede del 2.5 %, y a veces del 5 %, es posible relacionar dicha presencia como consecuencia de la incorporación voluntaria de este metal [74], con el fin de modificar las propiedades de la aleación para facilitar el proceso de manufactura como sucede en la elaboración mediante martilleado y recocido de laminas delgadas e hilos [91], o añadiendo pequeñas

4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

cantidades de cobre y platas [92, 93].

En el contexto arqueológico de *El Carambolo* se han encontrado varios restos de hornos relacionados con la actividad metalúrgica. Junto a ellos se han hallado crisoles, moldes y escorias con restos de Cu, Fe, Pb, Au y Ag, a nivel traza [94], respaldando la hipótesis de una producción local de las joyas. Por otro lado, no han sido encontrado vestigios o rastros relacionados con la purificación de metales [94], lo cual apoya la hipótesis del uso de una aleación de oro natural. Así pues, teniendo en cuenta la composición de las aleaciones y la homogeneidad mostrada en la figura 4.6 se puede corroborar la hipótesis del uso de un yacimiento secundario de oro nativo como fuente de materia prima [89, 90, 95], y se puede asumir que estas aleaciones se obtuvieron utilizando los mismos procesos metalúrgicos y llevada a cabo en un mismo taller.

Estos contenidos tan elevados de oro también se han encontrado en algunas joyas del mismo periodo cronológico (s. VII-VI a.C.) y de la misma zona geográfica, el sur de la Península Ibérica, como sucede en piezas procedentes de Écija, Setefilla, Linares y Giribaile [96, 97] con cantidades de oro superiores al 92 %. En cambio otras piezas coetáneas como las halladas en excavaciones arqueológicas llevadas a cabo en la ciudad de Cádiz, y por lo tanto elaboradas en una colonia fenicia, presentan una amplia variabilidad en los contenidos en plata, la mayoría con valores por encima del 15 % e incluso llegando al 50 % [38, 70], o como las joyas del tesoro de Ebora (Sanlúcar de Barrameda) que se caracterizan por tener concentraciones de oro entre 80 % y 90 % junto con cantidades de plata superiores al 7 % incluso alcanzando el 15 % [37, 40, 86].

Por otra parte, los pocos resultados analíticos que se pueden encontrar en la literatura con respecto a los objetos de oro atribuidos a la tecnología Atlántica, como por ejemplo los candelabros de Lebrija, datados en el siglo VIII a.C., muestran una concentración de oro, generalmente, por debajo del 90 % y un contenido de plata en torno al 15 %, junto con una baja concentración de Cu ($< 1\%$) [95, 98].

Con respecto a joyas de influencia orientalizante del mismo periodo pero procedentes de otras zonas costeras del Mediterráneo, muestran una tendencia parecida a las joyas orientalizantes de la Península Ibéri-

ca: la diversidad en las aleaciones, con contenidos de oro generalmente inferior al 90 %, de plata superiores al 10 % y de cobre entre 1 % y 2 % [57, 91, 99] aunque en unos pocos casos las cantidades de cobre superan el 3 % [91, 100]. Algunos ejemplos de joyas etruscas que muestran estas tendencias se ilustrarán en el siguiente capítulo.

4.5.2 Caracterización de los elementos decorativos

El análisis de micro-XRF realizado en los elementos decorativos principales presentan una buena homogeneidad composicional, con un rango relativamente estrecho de variabilidad como se observa en la figura 4.6, además se pueden distinguir dos casos con composiciones diferentes y que sobresalen de este rango de homogeneidad, representados en la gráfica por un cuadrado hueco verde, un triángulo rojo y un aspa roja y cuyo valores se recogen en la tabla 4.3 donde se presentan las concentraciones promedios en peso de los elementos decorativos y otras zonas de interés analizadas.

El primer caso, que presenta un elevado contenido de oro (97 %), se corresponde con las láminas estructurales cilíndricas del pectoral. Los tubos que constituyen la estructura principal del pectoral están realizados a partir de una lámina que se martillea para darle la forma cóncava y se suelda para obtener un cilindro hueco [82]. Éstos cilindros constituyen el marco de la estructura del pectoral y soportaron múltiples ciclos de calor durante el largo proceso de producción de la pieza. Este hecho puede explicar el uso, por parte de los orfebres, de una aleación con un mayor contenido de oro gracias a su mayor maleabilidad y alta resistencia al calor. Estas propiedades químico-físicas de las aleaciones ternarias de Au, Ag y Cu, conocidas empíricamente por los artesanos de la Edad del Bronce, están relacionadas con la función atribuida a dicho elemento estructural [92].

4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

Zona de Análisis	Au wt. %	Ag wt. %	Cu wt. %	Comentarios
Pectoral				
Láminas estructurales cilíndricas	97	2.01	0.87	
Lámina estructural (reverso)	94	4.3	1.89	
Lámina triangular	94	4.1	2.21	
Cenefa de semiesferas	94	4.3	1.56	
Semiesferas	94	4.1	1.61	
Zona donde falta una semiesfera	93	4.6	2.42	Resto de aleación soldante
	93	4.4	2.27	Resto de aleación soldante
Rosetas	94	4.6	1.55	
Hilos trenzados rosetas	94	4.9	1.31	
Unión hilos trenzados rosetas	94	4.6	1.43	Soldadura autógena
Zona donde falta una roseta	93	5.0	2.20	Resto de aleación soldante
	92	4.9	2.81	Resto de aleación soldante
Anilla del borde	95	3.62	1.77	
Cilindro del borde	95	3.80	1.27	
Agarre (roto)	94	4.4	1.56	
Brazaletes				
Lámina estructural (cilindro)	94	4.7	1.39	
Unión lámina estructural	96	3.16	0.94	Soldadura fusión local
Rosetas	93	5.1	1.94	
Hilos trenzados	93	4.7	1.91	
Unión hilos trenzados	94	4.3	1.31	Soldadura fusión local
Púas	94	4.5	1.64	
Placas				
Lámina delantera	94	4.3	1.73	
Lámina trasera	92	5.2	2.81	
Cenefa de espiga lateral	94	3.76	2.23	
Unión cenefa espiga+lámina delantera	98	1.81	0.74	Soldadura fusión local
Semiesferas	94	4.6	1.43	
Unión semiesferas	92	5.4	2.90	Soldadura por aleación
Rosetas	94	5.1	1.32	
Cápsula rosetas	92	5.5	2.03	Resto de aleación soldante
Hilos trenzados	92	5.7	2.67	
Púas	92	5.8	2.30	
Análisis PIXE del fragmento de placa				
Anillas lateral	94	3.67	2.41	
Unión Anilla lateral	96	2.41	1.32	Soldadura fusión local
Unión Anilla lateral+lámina	98	1.53	0.57	Soldadura fusión local

Tabla 4.3: Resultados experimentales de las joyas del grupo 1. Composición promedio de diferentes zonas de interés analizadas mediante micro-XRF y PIXE de las joyas del Grupo 1 del tesoro de *El Carambolo*. Las incertidumbres relativas son 1 % para Au, 6 % para Ag y 10 % para Cu.

El segundo caso lo constituye las púas y los hilos trenzados de las placas. La composición de estos elementos decorativos es bastante

4.5 Resultados y discusión

diferente comparado con las púas y los hilos trenzados de los brazaletes. Esta diferencia se refleja también en la técnica de manufactura empleada para producirlos, de hecho las púas de las placas fueron elaboradas mediante el uso de la técnica de fusión a la cera perdida (como indican las huellas de trabajo), mientras que las púas de los brazaletes fueron obtenidas mediante repujado de una lámina cortada en tiras. La figura 4.7 A y B muestra las marcas dejadas por estos dos procesos, en el caso de la técnica a la cera perdida son evidentes las marcas del punzón utilizado para moldear la cera, mientras que en el caso del repujado son visibles las marcas dejadas en la lámina por el punzón utilizado; en este caso las púas se han obtenido repujando una lámina por el lado reverso, con un punzón con forma de doble cono como atestiguan las marcas verticales visibles cada dos púas.

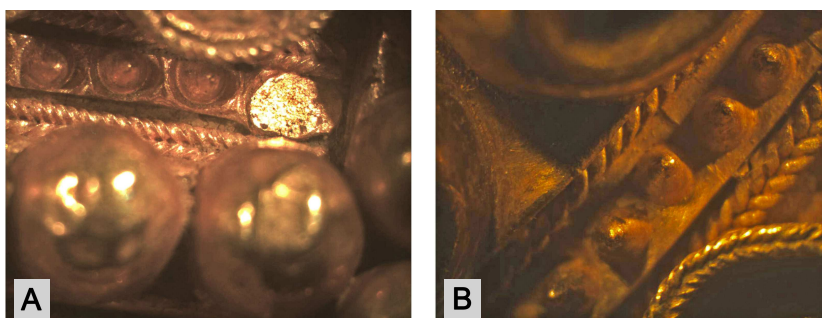


Figura 4.7: Detalles de las decoraciones Diferencia entre las púas y los hilos trenzados de las placas (A) y de los brazaletes (B) debidas a las distintas técnicas de producción.

Por lo tanto, estos dos procesos diferentes estarán relacionados con la composición de las dos aleaciones. En efecto, en el caso de la fusión a la cera perdida, se usó una aleación con una concentración de plata más elevada (alrededor de 6 %). Por otra parte, la técnica de repujado necesita una aleación con una buena maleabilidad y ductilidad y por lo tanto un contenido de oro superior, efectivamente las púas de los brazaletes tienen una composición promedio de oro de 93.9 %, similar a la de otros elementos decorativos producidos mediante repujado como son alguna lamina y la tapadera de las cápsulas con rosetas.

Además, la técnica de fusión a la cera perdida es característica de

4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

la producción Atlántica, mientras que la técnica de repujado es más común en joyas orientalizantes de área Mediterránea. La presencia de diferentes composiciones relacionadas con las técnicas de manufactura podría respaldar la hipótesis de la colaboración de varios orfebres con diferentes conocimientos tecnológicos para la producción de las joyas.

La otra diferencia entre las placas y los brazaletes es el aspecto de los hilos trenzados, los de las placas son de sección cuadrada con una composición cercana al 92 % en oro, mientras que los de los brazaletes presentan una sección circular y un contenido en oro del 93.4 % (Fig. 4.7). La composición de estos hilos circulares es similar a la composición de todos los elementos láminares de los brazaletes, por lo tanto se podría suponer que hayan sido elaborados empleando la misma tecnología de producción que las laminas.

Si ahora se comparan los brazaletes, con las placas y el pectoral, es evidente que las cápsulas con rosetas fueron realizadas de diferentes maneras. Como se ha mencionado anteriormente (Tab. 4.1), todas las rosetas presentan la forma de flor de once pétalos contorneada por un doble hilo trenzado (Fig. 4.8). Las dimensiones de las flores son las mismas en todas las piezas, mientras que el diámetro de la cápsula es mayor en los brazaletes que en las placas, lo cual indica el uso de dos punzones diferentes (9 y 7 mm \varnothing respectivamente). De hecho, en las cápsulas con rosetas de los brazaletes, la tapadera en forma de flor está localizada en el interior de la cápsula (Fig. 4.8; B) y está posicionada sobre una tira láminar superpuesta a la lámina estructural de los brazaletes; mientras que, en el caso de las placas y el pectoral, la tapa se encuentra fijada al borde de la cápsula (Fig. 4.8 A) y ésta colocada directamente sobre la lamina estructural.

Por último, es interesante remarcar que las dimensiones de los patrones y los estilos de las rosetas de las placas, el pectoral y los brazaletes son idénticos en forma y dimensiones, lo cual sugiere el uso del mismo punzón y proceso de manufactura.

4.5.3 Procesos de soldadura

Las zonas de soldadura localizadas en las joyas analizadas presentaban dimensiones muy reducidas y en algunos casos poco accesibles, por lo tanto el uso de un micro haz ha sido indispensable para el estudio

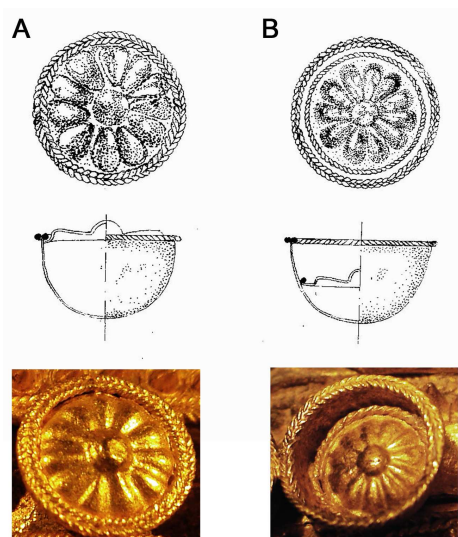


Figura 4.8: Cápsulas con rosetas. Dibujos esquemáticos e imágenes donde se aprecien de las diferencias de manufactura de las cápsulas con rosetas de (A) placas y pectoral y (B) del brazalete (Dibujo de D. Vicente García López).

de estas zonas. El análisis composicional de estas áreas ha permitido la identificación de las diferentes técnicas de soldadura empleadas. Para la producción de las joyas del Grupo 1 de *El Carambolo* se han identificado tres tipos de técnicas de soldadura distintas: la soldadura por fusión local, la soldadura autógena y la soldadura por aleación, mientras que no se han encontrado evidencias del uso de la técnica de soldadura por difusión de sal de cobre, largamente utilizada por los orfebres orientales [101].

Gracias a los resultados obtenidos mediante la técnica micro-XRF se ha observado que los elementos similares se unieron usando la misma técnica de soldadura. Por ejemplo, el análisis composicional de los puntos de soldaduras de las láminas estructurales han demostrado que se unieron usando la soldadura por fusión local; efectivamente el uso de esta soldadura ha sido detectada en la lámina estructural cilíndrica de uno de los brazaletes (Fig. 4.9) y en la unión entre la lámina delantera y la cenefa de espiga que forma la estructura de caja de las placas (tabla

4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

4.3).

Por otra parte, los elementos decorativos, tales como las semiesferas, rosetas, púas e hilos trenzados, creados a parte y después soldados en las joyas, han sido unidos a la lamina soporte mediante la soldadura por aleación. Sin embargo, las anillas laterales de las placas son los únicos elementos decorativos que se unieron por fusión local a su lámina soporte. Este hecho, permite la interpretación de las distintas fases de construcción de las placas, como se discutirá en la siguiente sección.

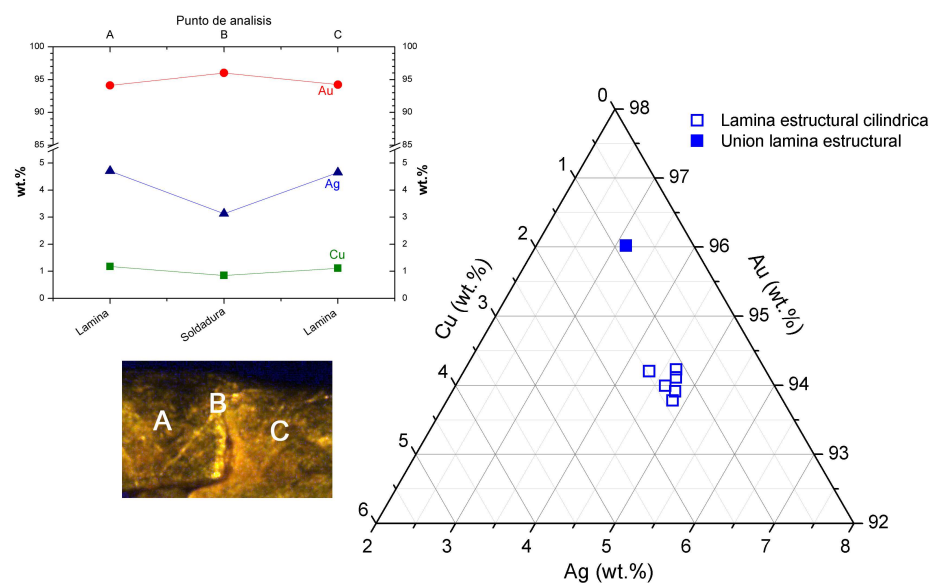


Figura 4.9: Procesos de soldadura de los elementos estructurales.

Diagrama ternario (Au-Ag-Cu) de la zona de soldadura de la lámina estructural cilíndrica de uno de los brazaletes que muestra el uso de la soldadura por fusión local.

El estudio de las soldaduras por aleación soldante muestra de nuevo diferencias entre los brazaletes y las placas. Esta técnica de soldadura fue usada para unir las semiesferas a las láminas peraltadas, pero dependiendo de la joya (brazaletes o placas) la concentración de la aleación empleada para disminuir el punto de fusión es diferente. En el caso de los brazaletes se utilizó una aleación con un considerable

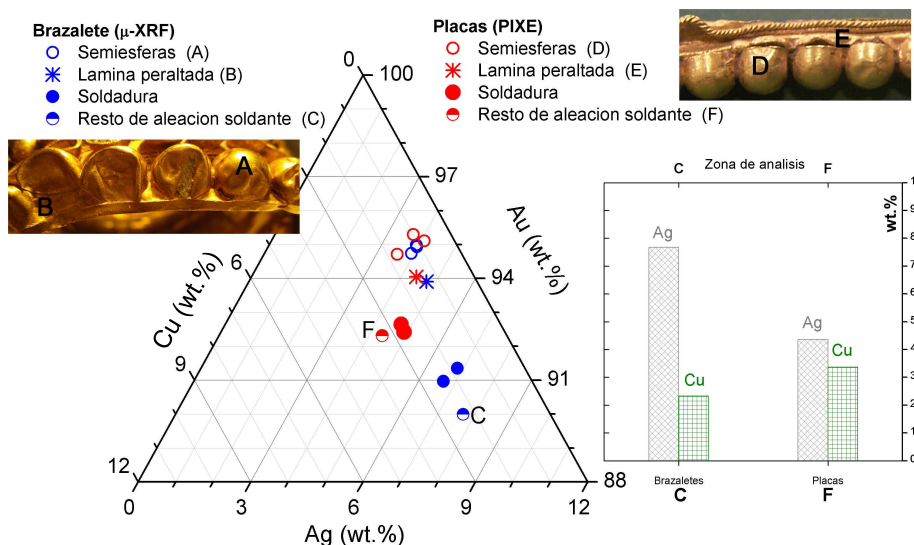


Figura 4.10: Procesos de soldadura de los elementos decorativos. Diagrama ternario (Au-Ag-Cu) de la zona de soldadura entre las semiesferas y las láminas peraltadas en los brazaletes y en las placas. El gráfico de barras muestra la diferencia del contenido de Ag y Cu en la aleación soldante empleada en brazaletes y placas.

El análisis elemental y la caracterización de las áreas de soldadura nos puede proporcionar valiosa información para ayudarnos a entender los principales pasos llevados a cabo por los orfebres para la realización de las joyas, si relacionamos la composición de las aleaciones empleadas con su punto de fusión [35]. De este modo, la fases de construcción

4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

se deberían determinar, con buena aproximación, a partir de la temperatura del punto de fusión de las aleaciones de los elementos estructurales y decorativos que componen la joya y de las sucesivas disminuciones de la temperatura del punto de fusión de las áreas de soldadura. Para ello se utilizará el diagrama ternario de la curva de *liquidus*, en el intervalo entre 0-10 % Ag, 0-10 % Cu, 90-100 % Au, y por simplicidad se aproximarán las curvas de temperatura a rectas paralelas a los ejes.

Consideremos ahora el caso de las placas del Grupo 1, para las cuales, combinando el análisis visual mediante microscopio óptico, con los resultados analíticos, ha sido posible distinguir una primera fase de construcción en la cual la lámina estructural trasera fue perforada en los lados largos del rectángulo. Para ocultar los huecos se realizaron 26 pequeñas anillas, cada una se obtuvo a partir de una lámina con forma cóncava de la cual se unieron los extremos mediante soldadura por fusión local. A continuación, las anillas fueron soldadas a la lámina estructural a través de una soldadura por fusión local, con el objetivo de esconder los bordes de las perforaciones; ambas soldaduras presentan puntos de fusión con temperatura alrededor de 1050 °C [104]. Seguidamente, para crear la estructura de caja de las placas, los lados agujereados fueron doblados. Esta estructura de caja se completó soldando en los lados cortos de la lámina soporte dos cenefas de espigas también mediante soldadura por fusión local a una temperatura entorno a 1050 °C. El uso de la soldadura por fusión local en esta fase previene posibles daños o fusiones de los puntos de unión durante los sucesivos ciclos de calentamientos de las fases siguientes.

En una segunda fase, se produjeron los elementos decorativos de las placas y se unieron a la lámina estructural delantera por medio de la soldadura por aleación soldante, usando una aleación con un punto de fusión más bajo (cerca de 1025 °C). Ejemplos de este proceso se encuentran en la unión de las semiesferas y los posibles restos de soldadura que se han encontrado en una zona donde falta una roseta (Tab.4.3).

Como última fase, se unieron la lámina delantera y la trasera, cerrando así la estructura de caja, aunque desafortunadamente no hay datos experimentales que evidencien esta última etapa.

Incluso con un limitado número de puntos de análisis, debido a las

4.5 Resultados y discusión

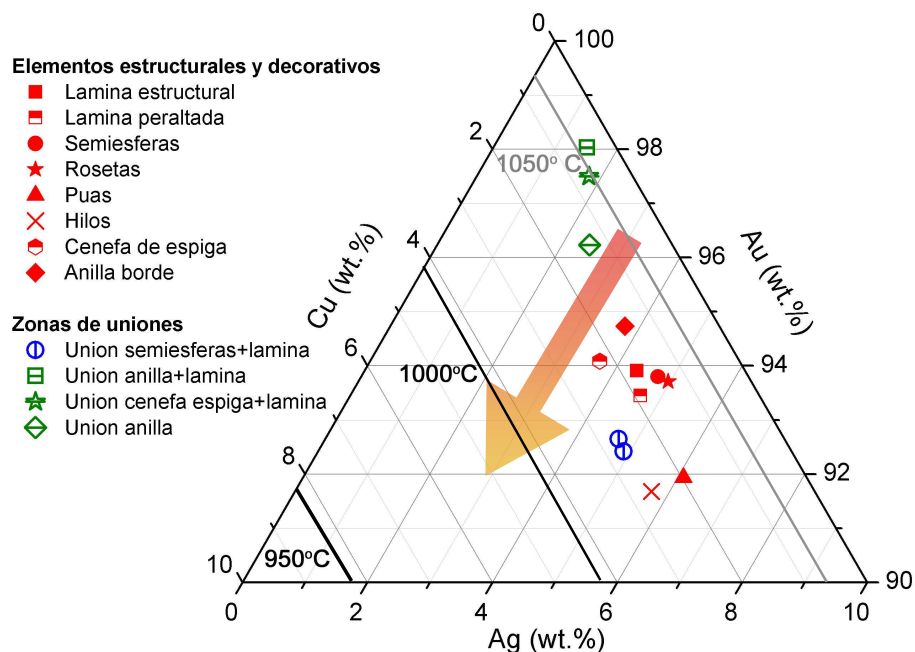


Figura 4.11: Diagrama ternario (Au-Ag-Cu) de las fases de construcción de las placas. Los puntos de soldaduras se relacionan con la temperatura de fusión de las aleaciones. La soldadura por aleación soldante es representada por símbolos azules, mientras que la soldadura por fusión local por verdes.

dificultades geométricas, es bastante razonable pensar que la secuencia descrita anteriormente ha sido probablemente utilizada en otras joyas del Grupo 1 del tesoro de *El Carambolo*, como sugieren los puntos de soldadura en la tabla 4.3, ya que no hemos encontrado ninguna evidencia indicando lo contrario.

Considerando los resultados obtenidos de las aleaciones empleadas para los elementos decorativos así como de las técnicas de soldadura es ahora más fácil mirar hacia las similitudes y diferencias encontradas en estas espectaculares y complejas piezas que componen el Grupo 1 del tesoro de *El Carambolo*.

Respecto a la similitudes destacan la homogeneidad de composición

4. Caracterización no-destructiva de un grupo de joyas de oro del tesoro de *El Carambolo*

de las aleaciones, el uso del mismo punzón para producir las tapas con forma de roseta de las cápsulas, el uso de la misma técnica de soldadura para unir los elementos decorativos similares y el empleo del mismo patrón decorativo en todas las joyas del Grupo 1. Estas similitudes tecnológicas abren el paso a la hipótesis que todos los objetos de dicho grupo fueron realizados en el mismo taller. La localización de este taller de orfebrería en el contexto de la colina de *El Carambolo* es consistente con los restos relacionados con la actividad metalúrgica encontrados durante la excavación.

Si se mira ahora a las diferencias encontradas durante este estudio se evidencia la presencia de un conocimiento tecnológico procedente de dos culturas diferentes. Lo más relevante es la coexistencia de las técnicas de producción Atlántica y Mediterránea-Orientalizante. Las diferencias tecnológicas encontradas destacan el uso de dos diferentes aleaciones soldantes (una rica en Ag y la otra llevada a cabo con una aleación Ag-Cu), la utilización de la técnica de fusión a la cera perdida para producir las púas en el caso de las placas y el pectoral, contrapuesto a la técnica de repujado para la correspondiente decoración de los brazaletes. Además del uso de dos diferentes punzones para producir las cápsulas de las rosetas y consecuentemente las dos formas de colocar la tapa.

Estas evidencias podrían avalar la hipótesis de una colaboración entre varios orfebres con diferentes conocimientos tecnológicos procedentes de culturas distintas. Por otro lado, lo que seguramente podemos afirmar es el gran conocimiento, aunque empírico, por parte de los orfebres antiguos de las propiedades de las aleaciones, además de ser capaces de controlar las pequeñas variaciones de temperatura con las cuales ocurren los diferentes procesos.

Síntesis

La orfebrería Tartésica se desarrolla entre final del siglo VIII hasta el siglo V a.C. en el ámbito de la Península Ibérica.

Un ejemplo importante de orfebrería Tartésica está representada por el tesoro de *El Carambolo* (Fig. 4.1) descubierto accidentalmente en la provincia de Sevilla (Fig. 4.3). Este espectacular tesoro, que consta de 21 piezas con un peso total cercano a 3 kg de oro, puede ser dividido en tres grupos basándose en las características estilísticas presentes.

Los análisis de micro-XRF y PIXE del Grupo 1 del tesoro (Fig. 4.5) han evidenciado similitudes y diferencias en lo que concierne a las técnicas empleadas para la producción de estos objetos.

Similitudes

Se ha evidenciado una buena homogeneidad de las aleaciones empleadas (Fig. 4.6), así como el uso de las mismas técnicas de soldadura para unir elementos ornamentales similares (Fig. 4.9), el empleo del mismo patrón decorativo, y en algunos casos la utilización de las mismas herramientas. Estas similitudes tecnológicas podrían avalar la hipótesis de la producción de los objetos en un mismo taller, localizado según los restos encontrados durante las excavaciones, en el contexto arqueológico de *El Carambolo*.

Diferencias

Las placas y el pectoral presentan una cierta heterogeneidad tecnológica respecto a los brazaletes. Se han encontrado dos diferentes aleaciones soldantes para unir los elementos decorativos a las láminas soportes (Fig. 4.10), así como dos procesos tecnológicos distintos para producir las púas (fusión a la cera perdida en el caso de las placas y repujado en los brazaletes, Fig. 4.7), además del uso de dos punzones distintos para fabricar las cápsulas con rosetas (Fig. 4.8). Estas diferencias podrían indicar la colaboración de artesanos procedentes de ámbitos tecnológicos diferentes.

Caracterización no-destruktiva de joyas de oro etruscas

5.1 La orfebrería Etrusca

Los Etruscos fueron una población muy próspera localizada en Italia (Fig. 5.1) desde el siglo IX a.C. hasta la expansión del Imperio Romano (final del siglo I a.C.). Hay varias hipótesis propuestas tanto por antiguos historiadores, entre ellos Herodoto (siglo V a.C.), como por historiadores modernos, sobre la procedencia de esta población. La mayoría corrobora la hipótesis de civilizaciones provenientes de la zona del Mediterráneo oriental con una cultura más evolucionada, que se mezclaron con las poblaciones indígenas italianas alrededor del siglo X, fusionándose y dando vida a una nueva cultura, la cultura Etrusca. Esta hipótesis no es nueva en el panorama del desarrollo tecnológico de las poblaciones de este periodo, como hemos visto en el capítulo anterior con la cultura Tartésica, en la cual los intercambios comerciales

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

y políticos entre Oriente y Occidente crecieron mucho y representan la clave para entender esta fase de transición.



Figura 5.1: Distribución geográfica de los territorios Etruscos.
Regiones y territorios etruscos desde el siglo VIII hasta el siglo V a.C.

Cuando se habla de Etrusco es imposible no pensar en su orfebrería y en particular en la técnica del granulado que es sinónimo de maestría y perfección técnica [75]. En la Península Italiana el oro era un metal escasamente accesible y su abastecimiento normalmente era debido al comercio con los países orientales, por lo tanto su uso y trabajo está directamente relacionado con la historia de la economía antigua y con las transformaciones socio-económicas que se produjeron en Etruria entre los siglos IX-I a.C..

La mayoría de las joyas y objetos en oro proceden de los ricos ajueres funerarios, que se encontraron tanto en las ciudades costeras como en el interior, reflejan la proliferación, en particular a partir del siglo VII, de una clase aristocrática que adoptó el uso de ornamentos personales en

oro para subrayar su *status symbol* [105].

Basándose en el estudio arqueológico sobre las características estilísticas de los objetos obtenidos en las excavaciones de las necrópolis y en los cambios socio-económicos, se pueden distinguir cuatro etapas en la orfebrería etrusca que se detallan a continuación [56, 105].

Periodo Villanoviano

El periodo Villanoviano constituye la primera fase de formación de la cultura Etrusca, que va desde el siglo IX hasta la primera parte del siglo VIII, y está caracterizado por una reducida producción de objetos en oro. Esta escasez de hallazgos está probablemente relacionada con la escasa disponibilidad de materia prima y con una evolución técnica todavía rudimentaria.

Los elementos representativos de esta época son los objetos láminares y de hilos, decorados con motivos geométricos mediante la técnica del repujado. En este periodo los artesanos trasladan las técnicas de manufactura típicas del trabajo del bronce al trabajo de objetos en oro. Las piezas encontradas de este periodo en contexto funerario están representadas por fíbulas de sanguijuela de producción autóctona con tipologías típicas de trabajos en bronce, hilos en espiral para adornar el pelo y unos collares usados por niños y mujeres compuesto por un colgante en forma de disco denominado *bullia* (Fig. 5.2). El disco es una lámina de bronce recubierta por delgadas láminas de oro decoradas por bandas paralelas con motivos geométricos repujados. Estos objetos se encontrarán, con variantes en el estilo de la decoración, en todos los periodos etruscos hasta llegar incluso al Imperio Romano.

Periodo Orientalizante

El periodo Orientalizante, que va desde la segunda mitad del siglo VIII hasta el siglo VII a. C., está fuertemente relacionado con los intercambios comerciales entre Oriente y Occidente. En este periodo los comerciantes fenicios y griegos se abren a nuevas áreas de comercio y zonas de aprovisionamiento de materias primas, en particular de metales. Las rutas comerciales, que en muchos casos coinciden con las expansiones coloniales y por tanto con el intercambio de las técnicas artesanales de

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

los fenicios, parecen seguir la ruta mediterránea tocando las costas de África, las occidentales de Italia y las de España hasta llegar a las zonas atlánticas para controlar las fuentes de abastecimiento de metales (oro, estaño y plata en el sureste español e hierro en la zona de Populonia, Italia), mientras que los griegos se dirigieron hacia las regiones tirrénicas italianas para el control de las fuentes de hierro y cobre (Fig.5.3).

El comercio de metales, por parte de culturas con una elevada capacidad tecnológica en el ámbito del trabajo de la orfebrería, produjo un intercambio con las poblaciones indígenas de la zona centro-septentrional de Italia, que se ve reflejado en el aumento de la producción de objetos en oro y en el uso de la técnica del granulado. En efecto, a partir de la segunda mitad del siglo VIII a.C. aparecen las técnicas de la granulación y de la filigrana en la orfebrería etrusca. En un primer momento de esta fase se encuentran sólo objetos decorados con motivos geométricos, utilizando un número limitado de gránulos, pero sucesivamente, con la implantación de esta técnica, se encuentran joyas ampliamente decoradas con gránulos que se utilizan para crear figuras complejas y que tienen un elevado número de ellos (> 30000 granos). Esta técnica, ya empleada en el ámbito del Mediterráneo Oriental, se adopta por los orfebres etruscos y evoluciona hasta llegar a su apogeo en los talleres de la zona de Vetulonia con la técnica *a pulviscolo* (un ejemplo de este tipo de técnica será presentado en la sección 5.4.2). Con ella se consigue la producción de gránulos de dimensiones muy diminutas (cerca de $100\ \mu\text{m}$) que casi no se distinguen a simple vista y que permiten crear una gran variedad de decoraciones.

Es importante subrayar como, en poco más de un siglo, los Etruscos pasaron desde el simple uso de una tecnología de orfebrería importada por parte de culturas orientales, a desarrollarla y trasformarla en un rasgo distintivo e inimitable de su propia cultura. Una gran variedad de objetos en oro y electrum pertenecen a este periodo, entre ellos los ornamentos para el pelo (Fig.5.4A) lisos o decorados, los collares de hilos enredados para formar una malla o de cuentas decoradas, los pendientes de tipo fenicio, que presentan un gancho de suspensión cilíndrico en forma de carrete (Fig.5.4C) y una gran variedad de brazaletes y fíbulas de sanguijuelas y de *drago* finamente decoradas con filigrana y granulación (Fig.5.4B,D).

5.1 La orfebrería Etrusca



Figura 5.2: Ejemplo de joyas etruscas del periodo Villanoviano. Bulla de lámina de oro procedente de la ciudad de Bisenzio. Museo Arqueológico Nacional de Florencia. A) Anverso y B) Reverso, donde se puede ver en el borde la zona donde la lámina ha sido doblada para unir las dos láminas que constituyen el colgante, es todavía visible un trozo de la segunda lámina.

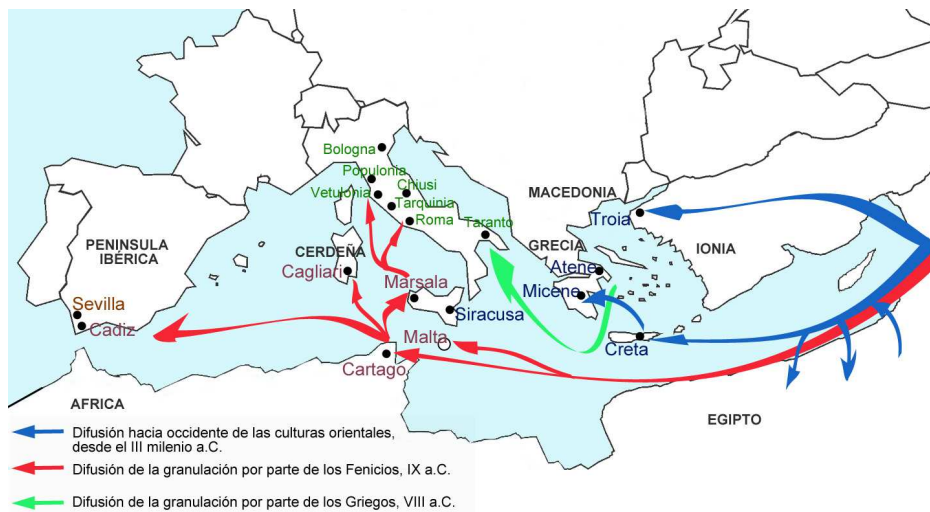


Figura 5.3: Ámbito geográfico de difusión tecnológica. El mapa ilustra la difusión hacia el Occidente de la técnica del granulado a lo largo de varios siglos (adaptada desde [56]).

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

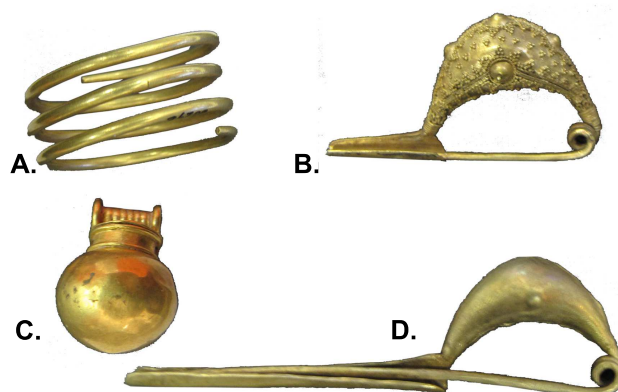


Figura 5.4: Ejemplos de joyas etruscas del periodo Orientalizante.

A) Espiral de forma simple para retener el pelo; reproducen los modelos en bronce. B) Fíbula de sanguijuela, atribuida a la primera fase del periodo Orientalizante por la dimensión del pie que recuerda los modelos Villanovianos (Vetulonia, s. VII a.C.). C) Colgante, el gancho con forma de carrete es típico de la manufactura oriental (Populonia, s. VII a.C.). D) Fíbula de sanguijuela (Vetulonia), su decoración muy sencilla la podría posicionar en la primera fase del siglo VII, pero por la longitud del pie la sitúa en pleno periodo orientalizante. Todas las piezas están depositadas en el Museo Arqueológico de Florencia.

Periodo Arcaico

Durante el siglo VI y principio del V a.C., el granulado pierde la hegemonía que había tenido en el periodo anterior en el ámbito de la decoración. De hecho, durante el periodo arcaico los gránulos acompañan a espirales y hilos moldeados de varias formas, para formar motivos florales complejos y fantasiosos. Incluso este tipo de decoración también se emplea para cubrir las zonas de unión y para fortalecer las soldaduras. Los granos están dispuestos casi aleatoriamente sobre la lámina sin crear necesariamente figuras, se alternan zonas de lámina lisa y zonas con granulación para crear efectos cromáticos y luminiscentes.

Producción típica muy abundante y famosa de este periodo son los pendientes *a bauletto* (un ejemplo de este tipo de objeto será presentado en la sección 5.4.2), que están formados por una lámina rectangular

5.1 La orfebrería Etrusca

curvada, rematada en los lados con filigrana (Fig.5.5; B); los lados menores de la lámina rectangular se conectan mediante un hilo que tiene la función de sostener y es el que se pasa por el interior del lóbulo de la oreja. Están ricamente decorados con filigranas, granulados (Fig.5.5; A) y láminas repujadas formando objetos tridimensionales. Otra joya que sigue siendo muy abundante en este periodo es la fíbula de sanguijuela que presenta generalmente un pie largo, en cuyo extremo se encuentran figuras de bulto redondo representando una tipología de origen oriental, como por ejemplo el león alado (Fig.5.5; C, los análisis de esta joya se presentan en la sección 5.4.2).



Figura 5.5: Ejemplos de joyas etruscas del periodo Arcaico. A) Pendiente *a bauletto*, vista frontal, Volterra, siglo VI a.C., Museo Arqueológico de Florencia; B) Pendiente *a bauletto*, vista lateral, C) Fíbula *a sanguijuela*, Tarquinia, siglo VI a.C., Museo Arqueológico de Florencia.

Periodo Clásico y Helenístico

Durante este periodo se abandonará prácticamente la técnica del granulado, mientras se hace un uso extensivo de la técnica de decoración de láminas mediante repujado. En la primera mitad del siglo IV a.C. la producción de objetos en oro sigue siendo bastante florida, como lo testimonian los restos arqueológicos de varios ajuares funerarios [105]. Los objetos más comunes son los pendientes de *racimo* y de *tubo*. Este último está constituido por un aro hueco (Fig.5.6; A), con un extremo liso donde se engancha al lóbulo y el otro extremo termina en una esfera ligeramente aplastada entre dos láminas decoradas con estrías.

A partir de la segunda mitad del siglo IV los objetos de oro se

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

hacen más escasos. Durante esta fase va propagándose un gusto decorativo helenístico, representado por ejemplo por los pendientes con una cabeza de león en la extremidad (Fig.5.6; B), que son de tipología griega de origen macedónico, y se encuentran en numerosas zonas del Mediterráneo. Juntos con estos objetos se encuentran también muchas joyas de importación.

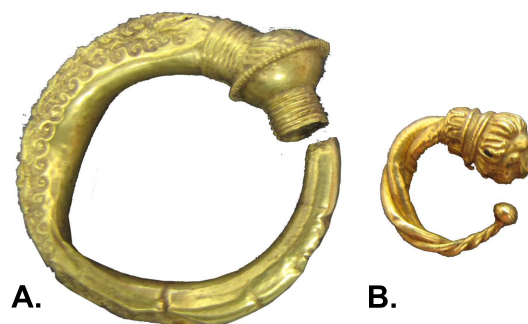


Figura 5.6: Ejemplos de joyas etruscas del periodo Clásico y Helenístico. A) Pendiente de *tubo*, Volterra, siglo IV a.C., Museo Arqueológico de Florencia; B) Pendiente con cabeza de león, Volterra, siglo IV a.C., Museo Arqueológico de Florencia.

A partir del siglo III a.C. los objetos de producción etrusca pierden las características típicas de esta cultura y a partir del siglo II a.C. empieza a hacerse más comunes los trabajos en plata. Es este el momento de declive de la cultura Etrusca, que a partir del siglo I a.C. será completamente absorbida por el Imperio Romano.

5.2 Descripción de los objetos analizados

Gracias a la estancia de tres meses realizada en el laboratorio LABEC (Laboratorio de técnicas nucleares para los Bienes Culturales) de Florencia y a la colaboración con el Museo Arqueológico Nacional de Florencia, ha sido posible analizar un conjunto de joyas etruscas procedentes de varias zonas del centro-norte de Italia y pertenecientes a distintos periodos históricos. Los objetos han sido seleccionados de manera que sean representativos de las técnicas de producción de

5.2 Descripción de los objetos analizados

la cultura etrusca, para poder estudiar la evolución tecnológica de los trabajos en oro de esta cultura a lo largo de los siglos.

La figura 5.7 muestra el conjunto de joyas estudiadas en el presente trabajo de tesis, un total de 26 piezas, con el equipo de micro-XRF portátil descrito en la sección 2.3.

Los objetos analizados presentan buenas condiciones de conservación, todos proceden de excavaciones de contextos funerarios (excepto la fíbula n.85037). Para facilitar la presentación de los resultados de los objetos analizados se han dividido en cinco grupos distintos, basándose en el tipo de decoración que tienen y en las técnicas de producción empleadas.

A continuación se detallarán las características de cada grupo así como una breve descripción de los objetos más relevantes, de los cuales se presentarán los análisis en las siguientes secciones. Para la descripción y los resultados de los análisis de las otras joyas véase el apéndice B.

Objetos sin soldadura. Este grupo, denominado **G1**, está compuesto por aquellos objetos que no presentan ningún tipo de soldadura; la decoración de láminas e hilos es llevada a cabo mediante repujado, estampado y moldeado. Pertenecen a este grupo:

- Collar tipo *bullae*, n. 85677, (Fig. 5.7; 1), constituido por dos láminas de oro, obtenidas martilleando el metal hasta reducirlo a una lámina muy fina (su grosor es inferior a medio milímetro) y decorada con motivos geométricos. Este tipo de objeto ha sido descrito en la sección 5.1.
- Collar de 71 cuentas, n. 75130, (Fig. 5.7; 2), formado por cuentas de forma elíptica que presentan decoración de surcos longitudinales.
- Dos espirales para el pelo, n. 80293, (Fig. 5.7; 3).
- Pendiente que representa una figura de mujer, n. 15763, (Fig. 5.7; 14).

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

Objetos simples con soldadura. A este grupo, denominado **G2**, pertenecen todos los objetos producidos mediante la unión de láminas e hilos con distintas técnicas de soldadura, pero no presentan decoración ni de filigrana, ni de granulado. Los objetos que componen este grupo son:

- Fíbula lisa de sanguijuela, n. 78282, (Fig. 5.7; 5), compuesta por varias láminas soldadas entre sí que forman el arco y el pie de la fíbula (aproximadamente 4 cm de longitud) y por una aguja constituida por un hilo macizo de sección circular que encaja en la lámina doblada del pie y sirvió para agarrar el objeto a la vestimenta. Las zonas de soldadura son visibles a ojo, ya que no han sido cubiertas o disimuladas con ningún tipo de decoración.
- Dos colgantes y tres asas cilíndricas en forma de carrete, n. SNI cass. 33, (Fig. 5.7; 6).
- Seis colgantes con escarabeos, n. 85585, (Fig. 5.7; 8) compuestos por una piedra central de forma semi-oval, cuya cara cóncava presenta una incisión con perfil del escarabeo, y la cara plana tiene incisiones con jeroglíficos egipcios. El escarabeo está engarzado en dos láminas de oro, una interior que lo envuelve, y otra exterior que sirve de charnela; ésta por el anverso tienen forma hemisférica rematada en forma de punta, hueca para permitir el giro del escarabeo. Ambas charnelas están conectadas mediante un hilo grueso de sección circular; este hilo conecta el escarabeo a un elemento de suspensión en forma de carrete (un cuerpo tubular realizado con hilo helicoidal y rematado con un alambre más grueso).
- Dos colgantes en formas de esferas, n. 116600, 116601, (Fig. 5.7; 9).
- Pendiente de *tubo*, n. 15762, (Fig. 5.7; 12).

Objeto con decoración de filigrana. Forman parte de este grupo, denominado **G3**, los objetos que presentan decoración de filigrana

5.2 Descripción de los objetos analizados

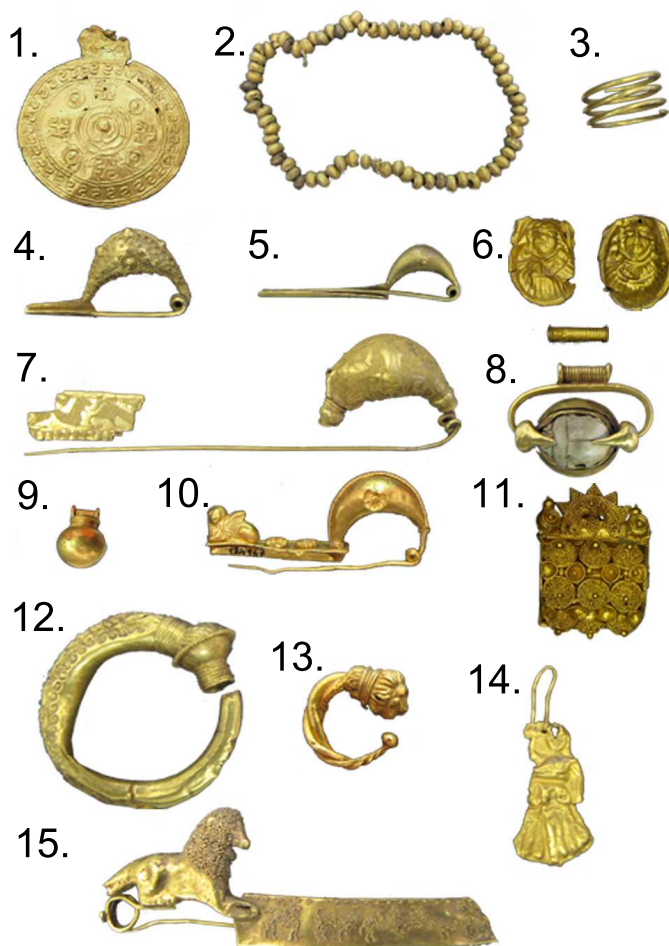


Figura 5.7: Conjunto de las joyas etruscas depositadas en el Museo Arqueológico de Florencia y analizadas mediante el equipo portátil de micro-XRF del CNA. 1) 85677: Colgante tipo *bulla*; 2) 75130: Collar de 71 cuentas; 3) 80293: Uno de los dos ejemplares de espiral para el pelo; 4) 73596 bis: Fíbula de sanguijuela con granulación; 5) 78282: Fíbula de sanguijuela; 6) SNI cass. 33: Dos colgantes y uno de los tres cilindros de suspensión; 7) 75517: Fíbula de sanguijuela con decoración de *pulviscolo*; 8) 85585: Uno de los seis colgantes con escarabeos; 9) 116600: Uno de los dos colgantes con agarre en forma de carrete; 10) 124967: Fíbula de sanguijuela con decoración de león en el pie; 11) 15750: Pendiente de tipo *a bauletto*; 12) 15762: Pendiente tubular; 13) 15711: Pendiente con león; 14) 15763: Pendiente que representa una figura de mujer; 15) 85037: Fíbula con león, objeto falso.

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

utilizadas como adornos o para disimular las zonas de unión. Los componentes de este grupo son:

- Fíbula de sanguijuela con decoración de león en el pie, n. 12496, (Fig. 5.7; 10). El arco de la fíbula está formado por dos láminas soldadas entre sí, ambas decoradas por dos rosetas con 11 pétalos. Una decoración de filigrana cubre la zona de unión de las dos láminas del arco de la fíbula, mientras que las uniones de los dos extremos del arco están rematadas con un hilo de sección circular. El pie mide aproximadamente 2.5 cm y está formado por una lámina doblada para formar la mortaja y alojar la aguja que agarra el objeto a la vestimenta. La parte superior de la lámina del pie está decorada con dos rosetas iguales a las que están presente en el arco. Hilos de filigrana dividen transversalmente la lámina en cuatro partes, la última presenta una figura de bulto redondo de león alado obtenida mediante repujado de dos láminas soldadas entre sí.
- Pendiente con león, n. 15711, (Fig. 5.7; 13).

Objetos con granulado. El grupo **G4** está constituido por aquellos objetos que muestran el uso de la técnica del granulado para decorar las láminas que constituyen el objeto. En este caso las piezas que componen este grupo son dos:

- Fíbula de sanguijuela con decoración de *pulviscolo*, n. 75517, (Fig. 5.5, Fig. 5.7; 7), que como se ha visto en la sección anterior, representa uno de los ejemplos más relevante de la técnica de producción de los orfebres etruscos. Este objeto, en parte fragmentado, presenta un arco decorado con la técnica del *pulviscolo* formando figuras antropomorfas y zoomorfas. Las dos extremidades del arco terminan en dos láminas con forma esférica también decoradas con *pulviscolo* y que sirven para conectarse a la aguja y para unir el arco al pie de la fíbula (solo parcialmente conservado). Las zonas de uniones de las dos láminas que constituyen el arco se disimulan superponiendo una decoración a *pulviscolo* con motivos geométricos. Lo que se ha conservado del pie de la fíbula es un pequeño recorte de lámina

5.2 Descripción de los objetos analizados

decorada también mediante la técnica del *pulviscolo*. Considerando la longitud de la aguja (alrededor de 14 cm) se supone que el pie fue de considerables dimensiones, probablemente alrededor de unos 10 cm.

- Fíbula con león, n. 85037, (Fig. 5.7; 15) es una reproducción moderna que fue adquirida por el Museo Arqueológico de Florencia como pieza original y posteriormente se comprobó que era falsa. Sus características estilísticas y formales son similares a las fíbulas de gran tamaño decoradas con granulado típico de la producción etrusca del periodo tardo orientalizante. Esta joya tiene dos partes, un pie y un arco en forma de león con la boca abierta y con la crin decorada con granulado. El pie se conecta al arco gracias a la pata delantera del animal, que presenta en el reverso una decoración de granulado con figuras zoomorfas; la cola y las patas traseras están soldadas a la aguja de suspensión.

Objetos con granulado y filigrana. Este grupo, denominado **G5** está compuesto por los objetos que presentan la combinación de las dos técnicas decorativas típicas de las producciones etruscas: el granulado y la filigrana. Forman parte de este grupo:

- Pendiente de tipo *a bauletto*, n. 15750, (Fig.5.5, Fig. 5.7; 11) presenta un patrón decorativo muy complejo: un cuerpo constituido por una lámina de base rectangular curvada en forma de U, cuyos lados están doblados hacia el interior para formar una caja abierta, ésta aloja hileras de cúpulas de gránulos y filigranas que están coronadas con una esfera, que se alternan con hileras de copas con una esfera en su interior y rematadas en los bordes con un hilo de filigrana. La parte posterior se encuentra decorada con filigranas representando motivos geométricos. La parte superior del pendiente está constituida por una lámina, con forma de corona de cinco puntas, decoradas con filigrana y granulado y escoltada lateralmente por una semiesfera con filigrana y granulado y coronada por dos esferas de tamaño decreciente. El lateral izquierdo (o exterior) está compuesto por cuatro brazos que parten de una lámina superpuesta a la lámina de base y que se unen en

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

el centro, también decorados con filigrana y granulado. Finalmente dos cilindros unidos a la lámina de base en el reverso del pendiente constituían el cierre del pendiente; uno de los dos cilindros presenta una marca que se corresponde con el cierre (no conservado), antiguamente constituido por un hilo de sección redonda.

- Fíbula de sanguijuela con granulación, n. 73596 bis, (Fig. 5.7; 4).

La tabla 5.1 resume el listado de las joyas analizadas y su división en grupos.

Ref del museo	Datos	Grupos	Figura 5.7
85677	Bisenzio - VIII a.C.	Objetos sin soldadura (G1)	1
75130	Vetulonia - VII a. C.		2
80292			3
80293			14
15763	Volterra - IV/ III a.C.		
78282	Vetulonia - VII a.C.	Objetos simples con soldadura (G2)	5
SNi cass. 33	Vetulonia - VII a.C.		6
85585	Bisenzio - VII a.C.		8
116600	Populonia - VII a.C.		9
116601			12
15762	Volterra - V a.C.		10
124967	Tarquinia - VI a. C.	Objetos con filigrana (G3)	13
15711	Volterra - IV a. C		7
75517	Vetulonia - VII a. C.	Objetos con granulado (G4)	15
85037	Reproduccion del VII a. C.		4
73596	Vetulonia VII a. C.	Objetos con filigrana y granulado (G5)	11
15750	Volterra - VI a.c.		

Tabla 5.1: División en grupos de las joyas analizadas. Listado de las joyas etruscas del Museo Arqueológico Nacional de Florencia (Italia), analizadas mediante la técnica no-destructiva de micro-XRF.

El objetivo de este análisis ha sido estudiar y caracterizar de manera no destructiva las técnicas de producción empleadas en la fabricación de las joyas etruscas, por esa razón los objetos seleccionados han sido analizados mediante la técnica de micro-XRF y se han caracterizado las aleaciones que componen láminas, hilos, filigranas, gránulos, así como las zonas de uniones que presentaban en muchos casos dimensiones

muy reducidas (inferiores a $100\ \mu\text{m}$), siendo imprescindible, por lo tanto, el uso de un micro-haz. A continuación se mostrarán los resultados más significativos de los análisis efectuados.

5.3 Método de análisis

Para los análisis de las joyas etruscas pertenecientes al Museo Arqueológico Nacional de Florencia, el equipo de micro-XRF, descrito en la sección 2.3, fue trasladado a Florencia (Italia) e instalado en el laboratorio LABEC. El equipo, tuvo que ser alineado y posteriormente caracterizado mediante el análisis de patrones finos y gruesos.

Para comprobar el procedimiento de cuantificación, se irradiaron dos aleaciones diferentes, en las mismas condiciones experimentales que las utilizadas para las muestras antiguas. Algunos de los resultados, obtenidos en distintos días de medidas, se muestran como ejemplo en la tabla 5.2, evidenciando un buen acuerdo con los valores nominales.

Patron	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
96	2.00	96	2.03
96	2.02	96	1.96
96	1.80	96	2.39
96	1.98	96	2.32
90	8.3	90	1.94
90	8.1	90	2.07
90	8.0	90	2.01
90	8.2	90	1.93

Tabla 5.2: Comprobación del procedimiento de cuantificación. Algunos resultados obtenidos en distintos días de medidas para controlar el procedimiento de cuantificación. Los valores nominales de los patrones son: Patrón 96 = 95.98 % Au, 1.99 % Ag, 2.02 % Cu; Patrón 90 = 90.01 % Au, 7.95 % Ag, 2.04 % Cu. Las incertidumbres relativas de los valores certificados son del 0.01 % para los tres elementos, mientras que las incertidumbres relativas estimadas de las medidas de micro-XRF son 1 % para Au, 4 % para Ag y 6 % para Cu.

Para los análisis de micro-XRF de las muestras arqueológicas se utilizó el mismo protocolo de medida descrito en el capítulo 4. Las zonas

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

de interés se visualizaron mediante el uso de un microscopio óptico y se procuró analizar un número elevado de puntos para cada elemento estructural y decorativo, lo que nos permitirá en algunos casos trabajar con el valor promedio de cada zona de interés.

En el anexo B se recogen los resultados de cada una de las piezas analizadas.

5.4 Resultados y discusión

5.4.1 Caracterización de las aleaciones del conjunto de joyas etruscas

El análisis cuantitativo de las 26 piezas etruscas del Museo Arqueológico de Florencia, nos ofrece información sobre las aleaciones empleadas para la fabricación de dichos objetos. Cada una de las piezas tiene una composición bastante homogénea, motivo por el cual se han representado en la figura 5.8 los valores promedios. No se han detectado elementos traza como Rb, Zr, Pd, o Cd, que son típicos de las aleaciones de oro [36, 52, 53] a pesar de que el conjunto de piezas abarca una amplia cronología (s. VIII-III a.C), por tanto, en principio, no va ser posible establecer la procedencia de las materias primas utilizadas.

El contenido de cobre en todas las piezas se mantiene en torno a un 2.5 % (Fig. 5.8), por lo que es posible suponer que su presencia en las aleaciones sea debida a un aporte natural, ya que pequeñas cantidades de cobre acompañan como impureza al oro y a la plata [58, 89, 106, 107], y no a una deliberada incorporación. En cambio el contenido de oro y de plata en las diferentes piezas presenta una mayor variabilidad, como muestra la figura 5.8.

Esta diversidad en las concentraciones de oro y plata no se puede relacionar directamente con la zona de procedencia, ni con el periodo de producción, ni con los grupos decorativos; salvo las piezas de Vetulonia (s. VII a.C., periodo Etrusco-Orientalizante) que todas ellas se caracterizan por altos contenidos en plata, entre un 20 % y un 35 %, este tipo de aleación se suele denominar *electrum* [46, 89]. Sin embargo, esta gran variabilidad en la composición de las joyas etruscas también la han encontrado otros autores [108], de hecho los análisis llevados

5.4 Resultados y discusión

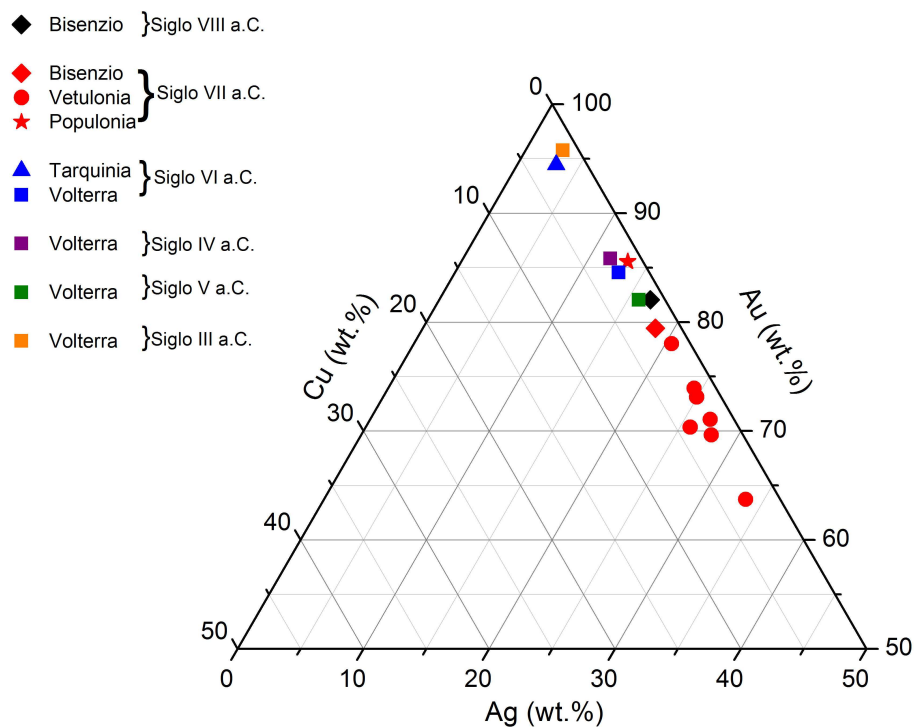


Figura 5.8: Composición de las aleaciones de los objetos analizados.

Dada la homogeneidad de las piezas se representan los valores promedios normalizados al 100 %. La incertidumbre relativa máxima de los valores promedios son 1 % para Au, 2 % para Ag y 5 % para Cu.

a cabo sobre varios objetos en oro procedentes de ajuares funerarios encontrados en Cerveteri y en Preneste [58, 109] revelan un contenido en plata variable entre un 15 y un 37 % y un porcentaje de cobre generalmente constante. No es posible asegurar si la aleación empleada para producir estos objetos de *electrum* fue natural o si se ha debido a la adición intencionada de plata por parte de los orfebres [70], práctica bien conocida y documentada en el mundo fenicio.

Sin embargo, basándose en distintos estudios geológicos y en las rutas comerciales mencionadas en la sección anterior, junto con las concentraciones de oro, plata y cobre de piezas etruscas sería posible

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

identificar varios depósitos de oro nativo que podrían representar una posible fuente de aprovisionamiento de materias primas, los cuales se localizan en: la isla griega de Thassos [89], en la parte occidental de Anatolia [110], zona que cuenta con muchos depósitos algunos conocidos desde la antigüedad, y finalmente la zona interior de Rumania (Transilvania) donde las cantidades de plata son normalmente superiores al 20 % [89].

Pero no se puede descartar que el uso de estas aleaciones ricas en plata fuese intencionado y atribuible a la búsqueda de distintas propiedades químico-físicas (disminución del punto de fusión, dureza, etc.) o a la obtención de un brillo y color distinto del objeto acabado.

Seguramente, los antiguos orfebres controlaban perfectamente el color del objeto en función de la composición de la aleación. De hecho, dentro de las joyas analizadas la variabilidad composicional está acompañada por una gran variación de color, apreciable fácilmente incluso al ojo humano. La figura 5.9 muestra la relación entre la composición de los objetos analizados y el color de las aleaciones mediante el uso del diagrama de los colores [47].

No existe una relación entre un particular tipo de objeto (fíbula, collar o pendiente) y su composición. Se sabe que los estilos y las formas han sido casi siempre dictados por las modas difundidas en el mundo aristocrático y se podría avanzar la hipótesis que la elección del color, en este caso un oro muy pálido o un oro amarillo, fuese un reflejo de la moda del momento. Si tomamos en consideración las joyas que presentan un contenido de Ag por encima de un 20 %, y por lo tanto con un color más pálido, destacan los objetos del siglo VII a.C., periodo en el cual las influencias Macedónicas y Fenicias se hacen más relevantes en el territorio Etrusco, debido a la intensificación de los intercambios comerciales. A partir de este momento, se establecieron en Italia varias colonias y es posible imaginar como además de materias primas, mano de obra y nuevas técnicas, las culturas orientales hayan importado e influenciado también en los estilos y las modas en Etruria. Esto explicaría porqué las aleaciones ricas en Ag se concentran en un periodo de tiempo bien definido, periodo en el cual, según las fuentes históricas [109], se establecieron los primeros y más intensos contactos entre las poblaciones de Italia centro-septentrional y las poblaciones orientales.

5.4 Resultados y discusión

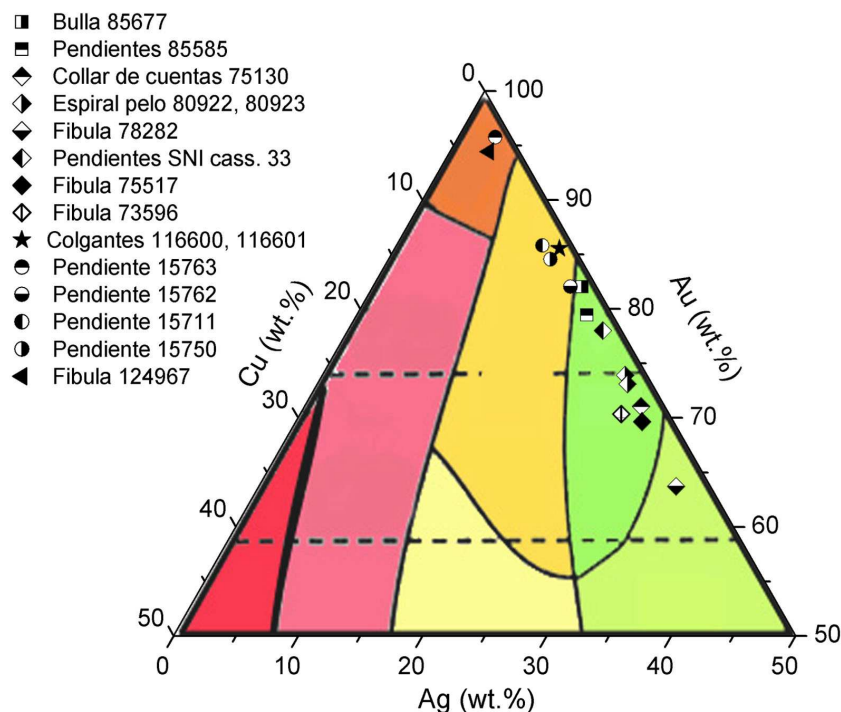


Figura 5.9: Variación de color de las aleaciones. Relación entre la composición y el color haciendo uso del diagrama de los colores.

Superada esta fase, los Etruscos empezaron a desarrollar un estilo propio [75] (sección 5.1), distinto de los objetos de influencia oriental, y abandonaron así el gusto por objetos con colores de oro más pálidos. Sin embargo esta hipótesis aquí planteada tendrá que ser corroborada con el estudio de un número mayor de objetos.

5.4.2 Caracterización de los grupos de joyas

En esta sección se presentará en detalle ejemplos de cada uno de los grupos de las joyas estudiadas, atendiendo a su composición química y a las soldaduras halladas. Respecto a los procedimientos de soldadura se han empleado ampliamente el método de difusión con sal de cobre, el método de soldadura por aleación y en escasas situaciones se ha

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

utilizado la soldadura por fusión local y la soldadura autógena.

Grupo 1: objetos simples sin soldadura

El grupo G1 está compuesto por cinco piezas, uno fechado en el siglo VIII (n.85677), tres al inicio del VII a. C. (n.75130, n.80292, n.80293) y otra en el siglo III a.C. (n.15763), es decir, pertenecen al inicio y al final de la producción de objetos en oro de la cultura etrusca. A pesar del dominio de la tecnología del bronce, los primeros artefactos en oro presentan una manufactura sencilla sin soldadura. En cambio en algunos casos se observa la aplicación de la técnica de la cera perdida para la producción de objetos en oro.

Como elementos más representativos de estas técnicas de fabricación se presenta aquí el estudio de dos objetos de este grupo.

El colgante tipo *bullia* (n.85677) es un ejemplo de manufactura de lámina repujada. El objeto fue producido a partir de dos láminas muy finas, una que constituye el anverso y otra el reverso, decoradas con motivos geométricos. Ambas láminas del colgante se han unido doblando los bordes como muestran las imágenes del microscopio (Fig. 5.10; A, B); las láminas recubrían un núcleo interno que no se ha conservado. Las decoraciones geométricas en bandas concéntricas tanto del medallón como del gancho han sido llevadas a cabo formando un relieve desde el interior hacia el exterior como lo demuestran las huellas de trabajo que se observan en la figura 5.10 C y D.

Los análisis de micro-XRF no han evidenciado cambios composicionales, por tanto no habiéndose detectados signos visuales de unión se puede descartar la existencia de soldaduras tanto en los bordes como en el gancho del medallón. La aleación utilizada tiene un contenido de oro alrededor de un 82 %, y de plata entorno a un 17 %, por tanto una concentración baja de cobre, alrededor de un 1 %.

El collar con 71 cuentas, n.75130, es un ejemplo de la aplicación de la metalurgia típica del bronce a la producción de objetos en oro. El análisis al microscopio óptico de las cuentas de este collar muestra una lámina decorada con surcos paralelos equidistantes (la distancia entre cada surco en la zona más ancha de la cuenta es aproximadamente de 700 μm) y no hay ninguna evidencia de uniones o soldaduras ni en la superficie ni en el interior de la cuenta, como muestra la imagen de la

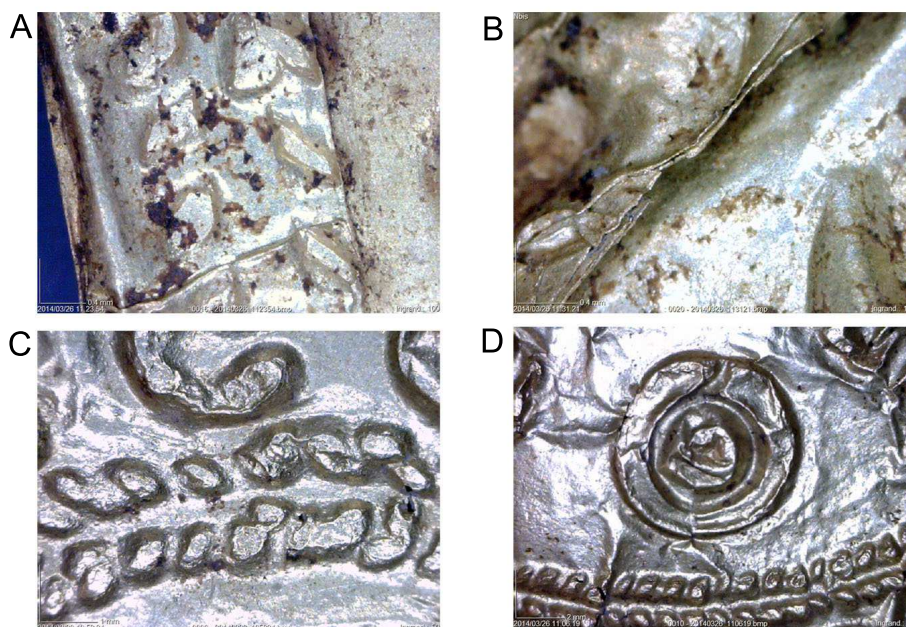


Figura 5.10: Detalles del medallón tipo *Bulla* (n.85677). Imagen al microscopio de algunos detalles del medallón. A y B muestran la zona del borde por el reverso del medallón, donde es visible la unión entre las dos láminas dobladas. C y D muestran las huellas del trabajo de repujado por el anverso de la lámina.

figura 5.11.

Los análisis de micro-XRF llevados a cabo en varias cuentas del collar han evidenciado una composición bastante similar para todas, como se muestra en la tabla 5.3; por lo tanto podemos suponer que todas las cuentas han sido elaboradas mediante la misma técnica de fabricación y probablemente en un mismo taller.

El proceso de producción más probable para obtener un objeto hueco de forma esférica (o elíptica como en este caso) y que no presenta unión alguna, ni mecánica ni químico-física, es la técnica de la cera perdida en hueco. Esta técnica fue ampliamente empleada para la producción de objetos en bronce y contempla las siguientes etapas:

- 1) Preparación de un modelo provisional en cera de las mismas

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas



Figura 5.11: Collar n.75130. A) Detalle fotográfico de algunas cuentas. B) Imagen al microscopio óptico de la decoración de surcos paralelo de una de las cuenta y medición de la distancia entre surcos (0.7 mm).

Muestra	Au (wt. %)	Ag (wt. %)	Cu (wt. %)
Cuenta 1	70.2	28.4	1.43
Cuenta 2	70.4	27.8	1.87
Cuenta 3	69.6	28.7	1.66
Cuenta 4	71.0	26.8	2.26
Cuenta 5	70.5	27.5	1.97

Tabla 5.3: Análisis del collar n.75130. Composición promedio de algunas de las cuentas (Museo Arqueológico de Florencia (Italia)) Las incertidumbres relativas de los promedios son 1 % Au, 2 % Ag y 8 % Cu.

dimensiones y formas que el objeto que se quiere realizar (Fig.5.12; 1).

- 2) Sobre el modelo se construye un molde bivalvo, normalmente en yeso (Fig.5.12; 2).
- 3) Se abre el molde en dos partes y se extrae el modelo.
- 4) Se vuelve a cerrar el molde de forma estanca y se vierte en su interior escayola líquida, un material refractario que resiste al calor sin deformarse. Cuando la escayola endurece se obtiene un modelo sólido de escayola (Fig.5.12; 3, 4).
- 5) El modelo sólido se recubre cuidadosamente de cera (Fig.5.12; 5).

5.4 Resultados y discusión

- 6) El modelo recubierto de cera se encierra en un molde estanco construido de escayola y ladrillo, dejando una abertura arriba y otra abajo para introducir el metal en el molde y dejar salir la cera (Fig.5.12; 6).
- 7) Se introduce el molde en el horno. La cera se derrite y se elimina por el canal de salida, así es posible introducir el metal fundido por el canal principal, que ocupará el sitio de la cera (Fig.5.12; 7, 8).
- 8) Un vez que el metal se haya enfriado es posible abrir el molde y obtener el objeto en metal (Fig.5.12; 9).

Las etapas descritas e ilustradas en la figura 5.12 podrían ser las que han llevado a cabo los orfebres etruscos para la producción del collar n.75130. Los pasos antes descritos permiten repetir el proceso varias veces, gracias a la conservación del molde de escayola, y obtener el número deseado de cuentas mediante un procedimiento serial.

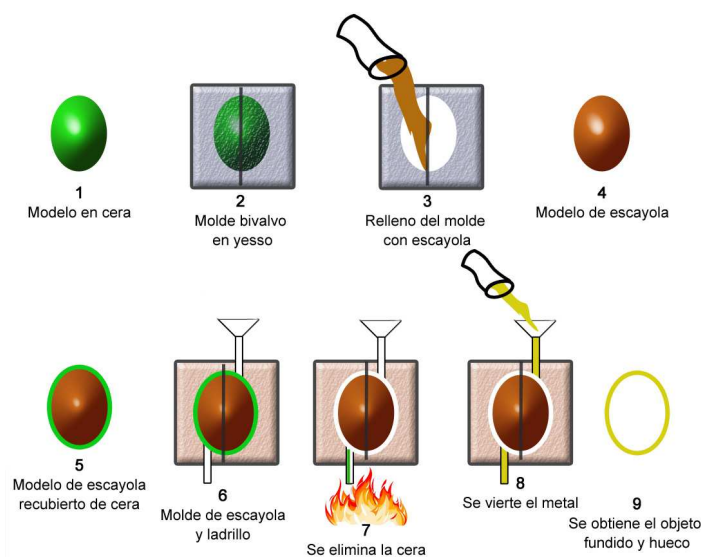


Figura 5.12: Proceso de fusión a la cera perdida. Dibujos esquemáticos de los diferentes pasos del proceso de fabricación.

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

Grupo 2: objetos simples con soldadura

Los objetos que componen el grupo G2, un total de 8 piezas, presentan una tecnología de producción más compleja que las descritas anteriormente y testimonian una posible evolución técnica de las capacidades de los artesanos etruscos. Casi todas las joyas de este grupo están fechadas en el siglo VII a.C., inicio del desarrollo y asentamiento de la cultura etrusca. Como ejemplo de la tecnología empleada para la producción de objetos de este grupo se presentan dos muestras: una fíbula de sanguijuela con arco y pie sin decoraciones (n.78282) y el colgante en forma de escarabeo (n.85585), que presenta un agarre cilíndrico en forma de carrete de influencia oriental que se ha encontrado en otros objetos procedentes de varias zonas mediterráneas.

La fíbula n.78282 presenta una gran ventaja desde un punto de vista analítico al presentar una superficie lisa con ausencia de decoraciones, por tanto ha sido posible llevar a cabo dos barridos lineales a lo largo de las zonas de soldadura, en concreto, en la unión de las dos láminas del arco de la fíbula (Fig. 5.13; A) y en la unión entre la aguja y el arco (Fig. 5.13; B) y caracterizar las aleaciones de las zonas de soldadura.

Esta fíbula tiene una composición homogénea, los elementos que la componen están realizados con la misma aleación, cuyo contenido en Au está alrededor de un 64 %, el de Ag, especialmente elevado, es superior al 30 %, mientras que el porcentaje de cobre es un poco superior al 2.5 %. Las zonas de unión analizadas (Fig. 5.13), muestran un aumento de la concentración de cobre mientras que las variaciones de oro y plata están dentro del margen de incertidumbre. Este comportamiento, ha sido encontrado por otros autores en joyas etruscas [60, 101] y griegas [41, 102, 111] y en nuestros ensayos de arqueología experimental, y es identificada como soldadura por difusión de sal de cobre, por lo tanto podemos concluir que la unión entre las dos láminas del arco de la fíbula y la unión entre el arco y la aguja han sido llevada a cabo mediante el uso de sal de cobre.

Los escarabeos montados en oro (n.85585, Fig.5.14) descritos anteriormente presentan una geometría más compleja. Los análisis de micro-XRF han sido llevados a cabo sobre tres de los seis escarabeos morfológicamente idénticos (denominados escarabeo A, B y C) y en cada uno de ellos se han caracterizado: el cilindro en forma de carrete, el

5.4 Resultados y discusión

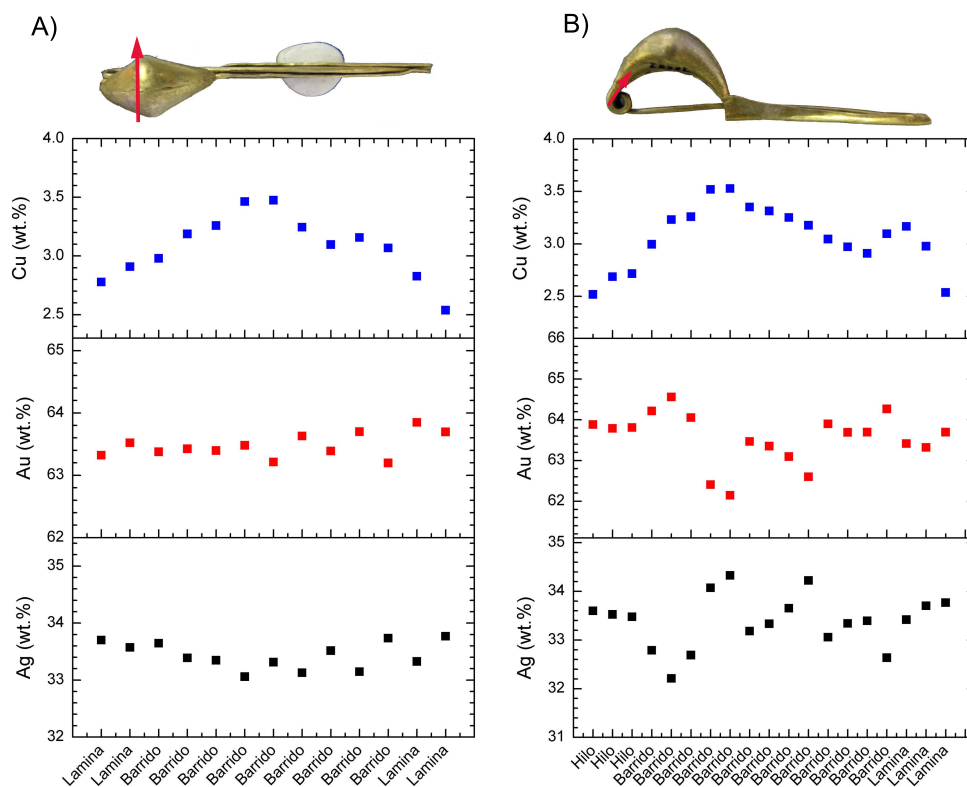


Figura 5.13: Análisis de las zonas de unión de la fíbula a sanguijuela n.78282. Las incertidumbres máximas relativas son 3 % por Au, 3 % Ag, 10 % Cu. A) Barrido lineal de la zona de unión entre las dos láminas que constituyen el arco de la fíbula. B) Barrido lineal de la zona de unión entre el arco y la aguja.

gancho, el soporte de la piedra, así como las láminas que las envuelven; además de las zonas de soldadura localizadas, entre el hilo enrollado del carrete y entre el carrete y el gancho. Estas zonas de soldadura se observaron previamente al microscopio óptico junto con la unión entre el soporte de la piedra y la lámina, que no pudo ser analizada por micro-XRF a causa de la geometría de la pieza.

La piedra central se analizó por XRF, irradiando una zona amplia, por

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas



Figura 5.14: Escarabeo montado en oro n.85585. Se puede apreciar el carrete, los ganchos, la piedra, su soporte y la lámina que lo envuelve.

lo que se situó el equipo a una distancia superior a la distancia focal. Los elementos detectados fueron Fe, Cu, Ni, As, Sn y Zn, lo que suele indicar la composición de una fayenza egipcia [112, 113], un material cerámico ampliamente empleado para la producción de los escarabeos egipcios en el siglo VII a.C..

Los análisis de los tres objetos muestran una composición homogénea como se observa en la tabla 5.4.

Los análisis de las zonas de soldadura han evidenciado dos comportamientos distintos como muestran las gráficas de las figuras 5.15 y 5.16. Los puntos de soldadura analizados entre el carrete y el gancho en los tres escarabeos (A, B y C) presentan un evidente aumento de Cu, alcanzando hasta un 12 % en el caso del escarabeo A, y una disminución del porcentaje de oro (símbolo de estrellas en las figuras 5.15 y 5.16), que podemos identificar con el uso de una soldadura por difusión de sal de cobre.

Las otras zonas de unión estudiadas entre el hilo del carrete tienen, por el contrario, un comportamiento distinto en los tres objetos (cruces en las figuras 5.15 y 5.16). Los escarabeos A y C presentan en la zona de unión un aumento del porcentaje de oro y una disminución de plata, lo que la caracteriza como soldadura por fusión local, mientras que en el caso del escarabeo B se observa un aumento del contenido de Cu y una disminución del contenido en Au, por lo que se caracteriza como

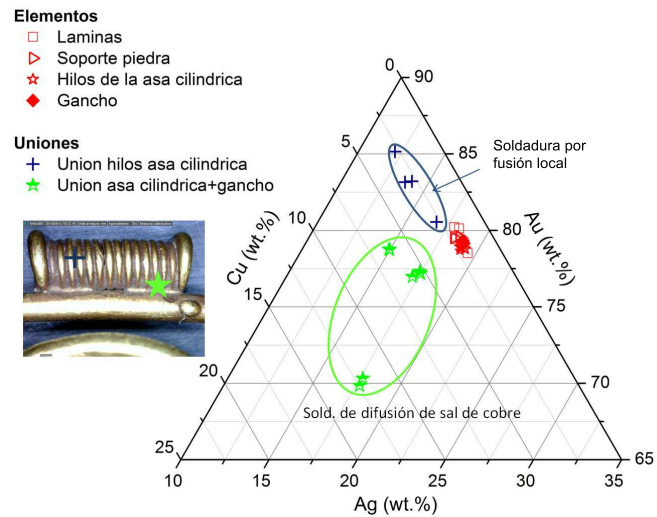
5.4 Resultados y discusión

<i>Escarabeo A</i>			
Elemento	Au (wt. %)	Ag (wt. %)	Cu (wt. %)
Gancho	79.2	18.9	1.85
Hilo	78.9	19.0	2.10
Soporte piedra	79.6	18.4	2.07
Láminas	79.4	18.7	1.93
<i>Escarabeo B</i>			
Gancho	78.7	19.4	1.98
Hilo	78.5	19.3	2.23
Soporte piedra	79.2	18.8	2.00
Láminas	79.1	19.1	2.09
<i>Escarabeo C</i>			
Gancho	81.9	15.7	2.38
Hilo	79.2	18.8	2.06
Soporte piedra	79.1	19.0	1.91
Láminas	78.7	19.4	1.96

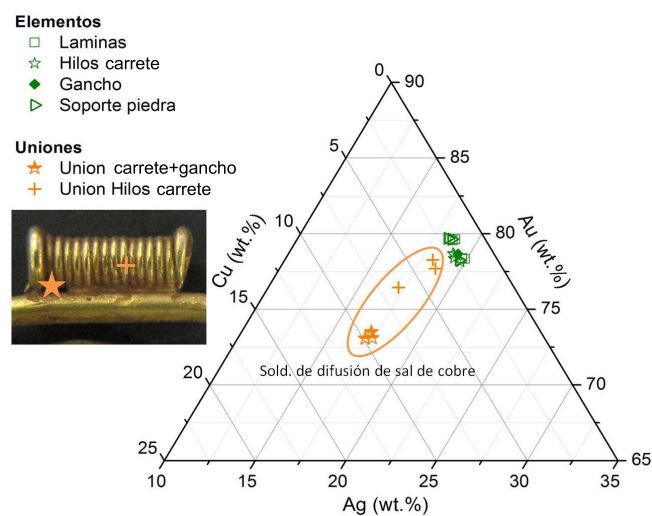
Tabla 5.4: Análisis de las aleaciones. Composiciones promedios de los elementos que constituyen los escarabeos A, B y C (n.85585) obtenidas mediante los análisis de micro-XRF. Las incertidumbres relativas estimadas son: Au 3 %, Ag 3 %, Cu 11 %.

una soldadura por difusión de sal de cobre. Este cambio de técnica de soldadura empleada, para soldar los mismos elementos decorativos presentes en diversas piezas, podría ser explicado por la presencia en un mismo taller de distintos artesanos encargados de la fabricación de las piezas, que trabajando simultáneamente hayan elaborado los escarabeos mediante la técnica que suponían más adecuada para llevar a cabo el trabajo. Aunque no hay datos científicos suficientes para apoyar esta hipótesis, esta misma situación también ha sido encontrada entre las piezas del grupo 1 del tesoro de *El Carambolo*.

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas



(a) *Escarabeo n.85585 - A.*



(b) *Escarabeo n.85585 - B.*

Figura 5.15: Análisis micro-XRF de los escarabeos n.85585 A y B. Concentración de Au, Ag y Cu de los distintos elementos y de las zonas de soldadura. Las incertidumbres relativas son: Au 3 %, Ag 3 %, Cu 11 %.

5.4 Resultados y discusión

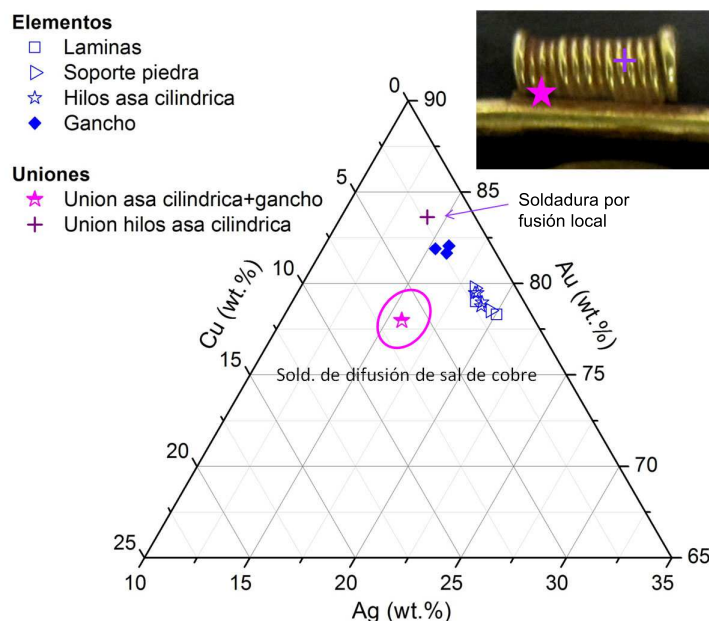


Figura 5.16: Análisis micro-XRF del escarabeo n.85585 C. Concentración de Au, Ag y Cu de los distintos elementos y de las zonas de soldadura. Las incertidumbres relativas son: Au 3 %, Ag 3 %, Cu 11 %.

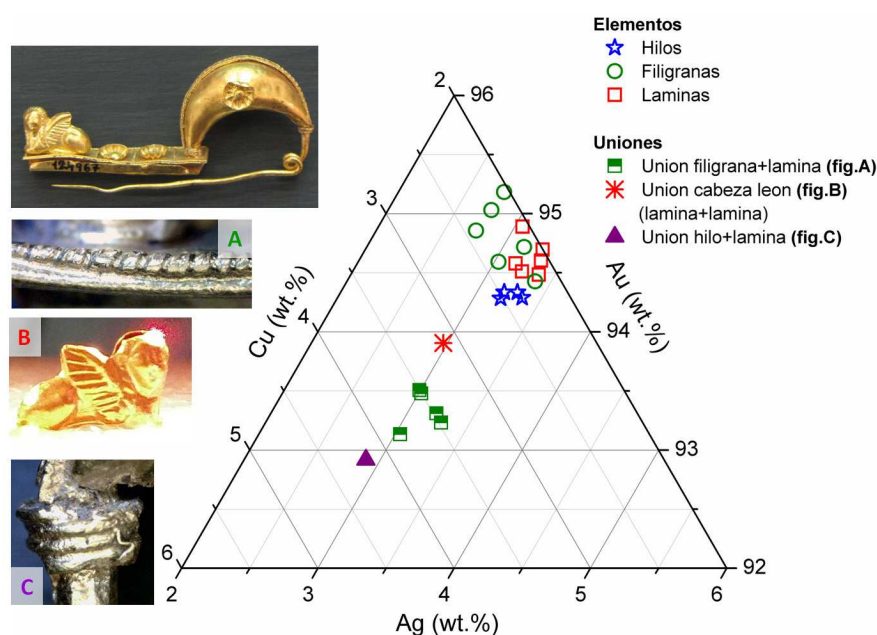
Grupo 3: objetos con filigrana

De los objetos etruscos seleccionados para los análisis sólo dos de ellos mostraban como única decoración la filigrana, además de las láminas decoradas mediante el uso de punzones, cinceles, etc.. Como ejemplo de estas técnicas de fabricación se presenta el estudio de la fíbula n.124967 fechada en el siglo VI a.C. y catalogada como joya etrusca del periodo arcaico.

Esta fíbula, junto con el pendiente n.15763 del Grupo 1, se caracteriza por un elevado contenido en oro ($Au > 94\%$) y bajas concentraciones de plata y cobre ($Ag < 4\%$ y $Cu < 3\%$). La figura 5.17 muestra los resultados de micro-XRF de las diferentes partes que componen la fíbula (láminas, filigranas e hilos) junto con las distintas áreas de soldadura entre filigrana y lámina, entre hilo y lámina y entre láminas. La comparación de los datos experimentales representados en

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

la gráfica evidencia un aumento del contenido en cobre, de un 40 % en la unión entre láminas y un 69 % en la unión entre hilo y lámina, junto con la disminución simultánea del contenido de Au, mientras que no se observa ningún cambio significativo en la composición de Ag en las zonas de soldadura.



Estos cambios en las composiciones nos indican claramente el uso de la soldadura por difusión de sales de cobre, que como ya hemos mencionado es un método ampliamente utilizado en los talleres de los orfebres etruscos para la producción de objetos en oro [60]. Este tipo de aleación facilita el trabajo de unión entre varios elementos, porque disminuye la temperatura de fusión de la aleación [59], permitiendo así llevar a cabo el trabajo sin arriesgarse a fundir o dañar las otras partes de la joya ya montada.

Grupo 4: objetos con granulado

La decoración con granulado es una de las características más representativas de las joyas etruscas. Esta técnica de decoración, era ya conocida desde el III milenio a.C. en Mesopotamia, y adquiere una gran relevancia y perfeccionamiento con los orfebres etruscos, en particular a partir del final del siglo VII a.C..

Dos de las joyas etruscas analizadas presentan el granulado como único elemento decorativo. La fíbula n.75517 procede de la zona de Vetulonia (Toscana, Italia) y presenta un granulado producido con un gran número de gránulos de tamaño muy reducido, casi imperceptible al ojo, que toma el nombre de técnica de *pulviscolo*. El otro objeto con similares características estilísticas es la fíbula n.85037 adquirida por el Museo Arqueológico Nacional de Florencia y que posteriormente fue reconocida como falsa.

Procederemos en primer lugar a caracterizar la aleación y los tipos de soldadura empleados en la primera fíbula, y así poder compararlo con la fíbula falsa y comprobar si los análisis científicos habrían podido ser de ayuda en la identificación de esta pieza.

La fíbula de sanguijuela n.75517 se encontraba fragmentada y dañada en muchos puntos, por ello, antes de proceder al análisis por micro-XRF se hizo un estudio detallado al microscopio óptico para observar las superficies y seleccionar las áreas que estuviesen limpias y sin alteraciones superficiales. Las imágenes del microscopio han revelado porciones de láminas exfoliadas y afectadas por craquelado, localizadas principalmente en la zona del pie, como muestran las imágenes de la figura 5.18.

Además de estas alteraciones, se han localizado zonas cubiertas por costras de color oscuro, imputables probablemente a depósitos debidos al enterramiento. Algunas partes de la lámina del pie han sido anteriormente cortadas para efectuar análisis destructivos del fragmento extraído, pero desafortunadamente el Museo no conserva registro ni del tipo de análisis efectuado, ni de los resultados obtenidos.

Los análisis de micro-XRF de los elementos que componen la fíbula (láminas, gránulos e hilos) han evidenciado una buena homogeneidad composicional de las aleaciones empleadas como se muestra en la tabla 5.5. Los valores promedios de los resultados obtenidos revelan el uso

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

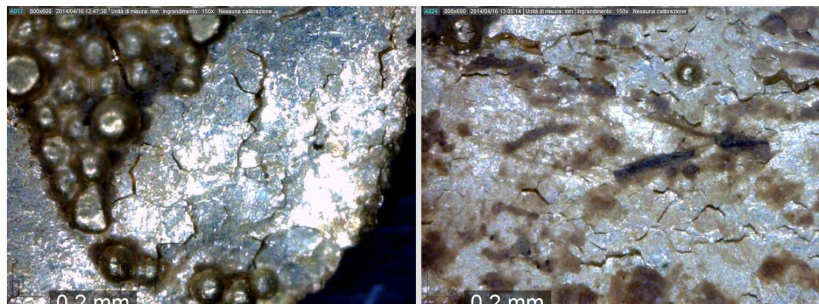


Figura 5.18: Alteración superficial. Detalles de las zonas dañadas de la lámina del pie de la fíbula n.75517.

de un aleación de *electrum* con una composición de oro alrededor de un 70 %, un alto contenido en plata (superior al 25 %) y un contenido en cobre inferior al 3 %.

Elemento	Au (wt. %)	Ag (wt. %)	Cu (wt. %)
Láminas	69.1	28.3	2.68
Gránulos	70.5	27.2	2.19
Hilo	72.2	26.2	1.57

Tabla 5.5: Análisis de las aleaciones. Composición promedio de los elementos de la fíbula n.75517 del Museo Arqueológico de Florencia (Italia). Las incertidumbres relativas son 2 % para Au, 4 % para Ag y 7 % para Cu.

Los análisis de las zonas de unión han mostrado el uso de dos métodos distintos de soldadura para la producción de esta joya: la soldadura por difusión de sal de cobre y la soldadura por aleación.

La gráfica de la figura 5.19 evidencia un aumento de Cu (hasta un valor de 5.7 %) en la zona de soldadura entre la aguja y la lámina de la sanguijuela (triángulos verdes huecos) respecto al contenido de cobre presente en la lámina (alrededor de un 2.7 %) y en la aguja (alrededor de 1.6 %), caracterizando por lo tanto esta unión como soldadura por difusión de sal de Cu.

Un resultado distinto se ha obtenido en la unión de los gránulos a la

5.4 Resultados y discusión

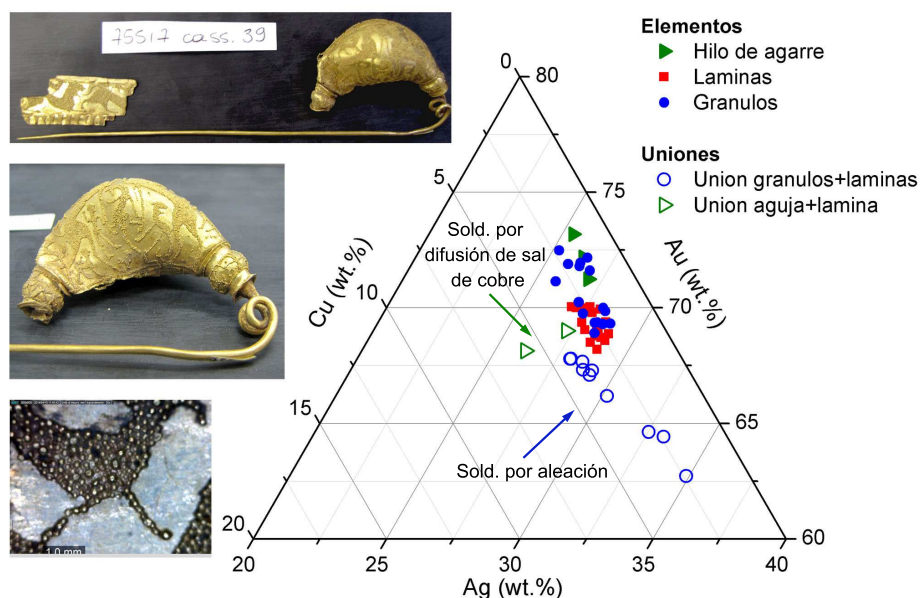


Figura 5.19: Análisis micro-XRF de las zonas de soldadura de la fibula n.75517. Concentración de Au-Ag-Cu de los elementos y zonas de soldadura. Las incertidumbres relativas consideradas son: Au 1 %, Ag 3 % y Cu 11 %.

lámina, los análisis por micro-XRF entre ambos elementos se han llevado a cabo tanto en las áreas donde los gránulos habían sido eliminados (probablemente debido a análisis anteriores, Fig. 5.20; B) como en otras donde aún había. Los resultados revelan un marcado aumento de la composición de Ag, una disminución de Au y en algunos casos un leve aumento de Cu (círculos azules huecos), esta tendencia es característica del uso de una aleación soldante rica en plata.

El estudio de los gránulos y de las zonas de unión con las láminas subyacentes mediante microscopía óptica respalda los resultados de micro-XRF. Las imágenes de las áreas decoradas mediante la técnica de *pulviscolo* muestran gránulos bastante homogéneos de dimensiones muy reducidas, entre 200 y 100 μm de diámetro (Fig. 5.20, A). Las uniones de estos gránulos a las láminas muestran la presencia de un material metálico fundido (aleación soldante) en los intersticios entre

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

los gránulos, así como la presencia de numerosos gránulos fundidos o englobados en este material (Fig. 5.20, A). El uso del método de soldadura por aleación soldante contribuye a crear una imagen confusa de las zonas de soldadura y una consecuente pérdida de tridimensionalidad de la decoración. En cambio, las uniones llevadas a cabo con la soldadura por sal de cobre son visualmente más precisas y está más disimulada, ya que la zona de unión que se crea es sólo un pequeño menisco entre el gránulo y la lámina, dejando libre las 3/4 partes del volumen de la esfera y dando la impresión que los gránulos se encuentran en suspensión.

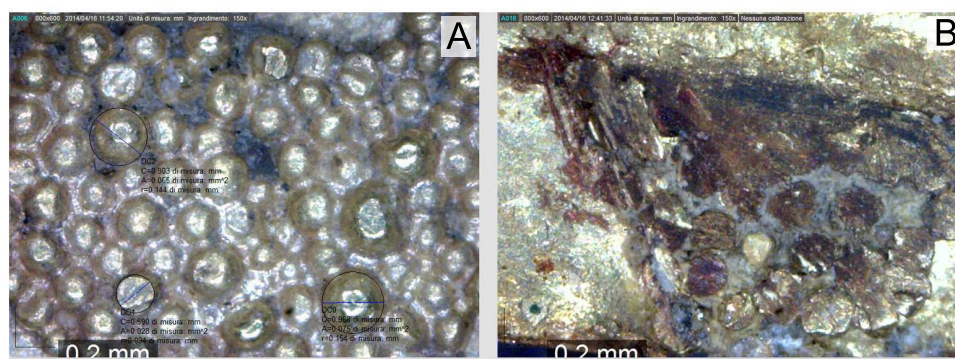


Figura 5.20: Detalles del granulado de la fibula n.75517. A) Detalle de la decoración *a pulviscolo* y medida del diámetro de algunos gránulos (entre 0.2 y 0.7 mm); B) Detalle de una zona donde los gránulos han sido eliminados mecánicamente.

Normalmente las joyas etruscas presentan como método de soldadura de los gránulos la difusión de sal de cobre, mientras que el uso de la soldadura por aleación es más escaso en los objetos pertenecientes a la civilización Etrusca [114]. No hay referencias bibliográficas de análisis de joyas decoradas con la técnica de *pulviscolo*, ya que este tipo de objetos no son frecuentes en zonas diferentes de Vetulonia y su presencia en los museos es bastante escasa.

La fíbula n.85037: un caso de falsificación

El creciente interés, en el siglo XIX por los objetos arqueológicos de las civilizaciones antiguas incrementó la producción de falsificaciones y en consecuencia su número creció en las colecciones tanto de los museos como privadas. Entre esas civilizaciones, la Etrusca, que era bastante desconocida para los expertos y académicos del siglo XIX, se convirtió rápidamente en un material de estudio muy atractivo para los coleccionistas, en particular después de los hallazgos en 1836 de la famosa tumba Regolini-Galassi en Cerveteri, Italia. Junto con los hallazgos arqueológicos localizados en las excavaciones italianas, otros objetos, bien falsos o bien restaurados basándose en los conocimientos parciales de las técnicas de los etruscos, entraron en las colecciones. Algunos de los objetos más famosos son la *cista Pasinati*, atribuida a Francesco Martinetti; el sarcófago del *British Museum*, elaborado por Pietro y Enrico Pennelli; la estatua de Diana del Museo de Arte de San Luis, realizada por Alceo Dossena; y los colosales guerreros de Orvieto (Italia) pertenecientes al *Metropolitan Museum of Art*, ejecutados por Pío y Alfonso Riccardo y por Alfredo Adolfo Fioravanti [58].

Trataremos de mostrar como los análisis y el conocimiento de las técnicas de orfebrería pueden contribuir a la autenticación de antiguas joyas etruscas.

La fíbula n.85037 se consideró que era del siglo VI a.C. y que procedía de la zona de Populonia cuando fue adquirida por Maruzzi en 1911, más tarde se reveló que era una falsificación moderna. Este objeto pretendía reproducir las fíbulas de grandes dimensiones del siglo VI a.C., que presentaban el pie decorado con granulados que representan figuras zoomorfas y antropomorfas. Esta fíbula presenta similitudes estilísticas y formales con la fíbula n.75517, y con otras joyas auténticas pertenecientes al Museo Arqueológico de Florencia, por lo tanto los resultados analíticos obtenidos de estos objetos se utilizarán para comparar la tecnología de producción y la composición de sus aleaciones con las obtenidos en la fíbula falsa.

Los elementos que componen la fíbula presentan una aleación muy rica en oro, como muestra la figura 5.21 (cuadrados, triángulos y círculos rellenos), llegando en muchos casos a concentraciones de oro alrededor de un 99 %, con una concentración de plata y cobre inferior al 1 % sin

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

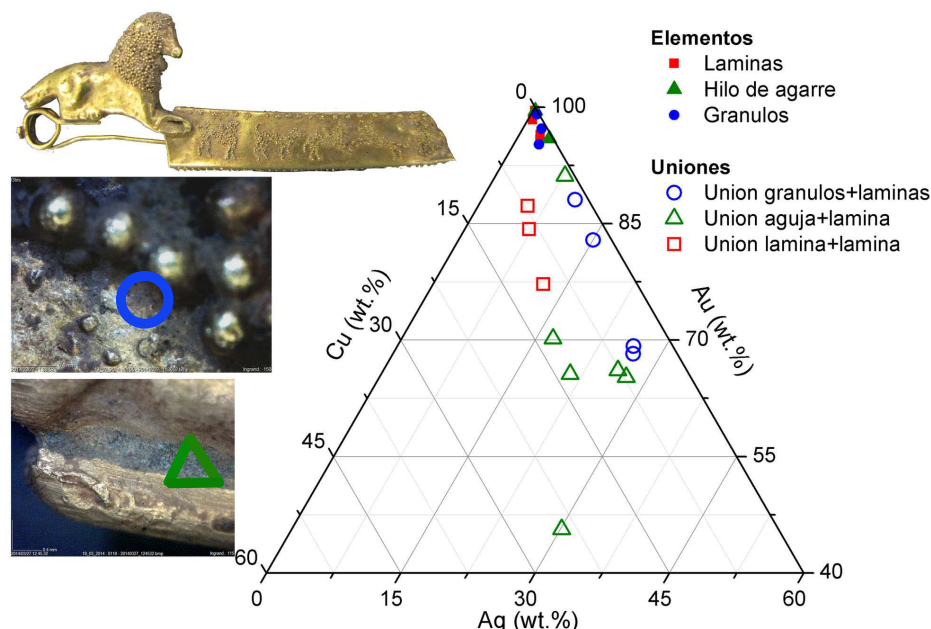


Figura 5.21: Análisis micro-XRF de las zonas de soldadura de la fíbula falsa n.85037. Concentración de Au, Ag y Cu de los elementos y sus zonas de soldadura. Las incertidumbres relativas para los elementos de la fíbula son: Au 3 %, Ag 25 %, Cu 15 %, para las zonas de soldadura son: Au 3 %, Ag 4 %, Cu 11 %.

que hayamos encontrado elementos relacionados con los procesos de enterramiento (Ca, Ti, Mn, Fe, Sn...). Una aleación de oro de tanta pureza es prácticamente imposible de conseguir sin un adecuado proceso de refinamiento, que permite eliminar las impurezas contenidas en el metal (mayormente Ag y Cu). Este aspecto sugiere que el método metalúrgico empleado para la producción de este objeto no corresponde a la mayoría de los tradicionales métodos antiguos [115].

Las técnicas de purificación se emplearon a partir de la aparición de la monetización [106, 107], momento en el cual se empezó a difundir también el concepto de pureza, por lo que el disponer de estas aleaciones representaba un poder económico, pero en el periodo etrusco lo que se valoraba eran las características artísticas y no su riqueza

5.4 Resultados y discusión

a nivel de pureza. De hecho, la mayoría de las joyas de oro etruscas analizadas están constituidas por aleaciones ternarias con cantidades de Ag entre 10-35 % y una concentración de cobre alrededor de 2.5 %.

Además, como se observa en la figura 5.21, las zonas de soldadura entre los elementos que constituyen la fíbula muestran un considerable aumento en la composición de plata y cobre (alcanzando el 30 % de Ag y 20 % de Cu en la zona de unión entre la lámina del león y la aguja). Estos valores tan altos de ambos elementos demuestran el uso de una soldadura por aleación en todas las zonas de unión analizadas. Una aleación soldante de este tipo presenta un punto de fusión alrededor de los 900 °C, es decir, más de 100 °C inferior al punto de fusión de la aleación de partida (el punto de fusión del oro puro es 1064 °C).

En las joyas antiguas estudiadas anteriormente los cambios composicionales de las zonas de uniones son normalmente alrededor de unos pocos puntos porcentuales respecto a las aleaciones de los elementos a unir, esto confirma la elevada capacidad tecnológica de los antiguos orfebres etruscos, en particular en lo que concierne al control de la temperatura y de las propiedades físicas de las aleaciones empleadas. El uso de una aleación soldante tan distinta de la aleación de partida denota una baja capacidad técnica en el control de la temperatura. Además hay una falta de atención en producir zonas de soldadura *miméticas*, aspecto típico de la joyería etrusca que hemos observado en piezas anteriores, por ejemplo, los gránulos y otras partes soldadas están hundidas en el material soldante, creando visualmente un aspecto poco limpio y borroso de las zonas decoradas (Fig. 5.22), además de manchas de color rojizo debido al exceso de cobre en algunas zonas.

La figura 5.22 muestra dos decoraciones con granulado, los gránulos de la fíbula falsa son de tamaño mayor (alrededor de 600 μm \varnothing) y presentan una perfecta forma esférica (Fig. 5.22, A), mientras que los gránulos de las joyas antiguas suelen ser más heterogéneos en formas y dimensiones (Fig. 5.22, B). Según algunos autores [105], las falsificaciones se pueden reconocer por su tendencia a la perfección técnica, es decir, no suelen tener las imperfecciones típicas del trabajo artesanal.

Aunque esta fíbula fue analizada por otros autores [116] mediante XRF y LIPS, no pudieron llegar a resultados concluyentes, como los

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

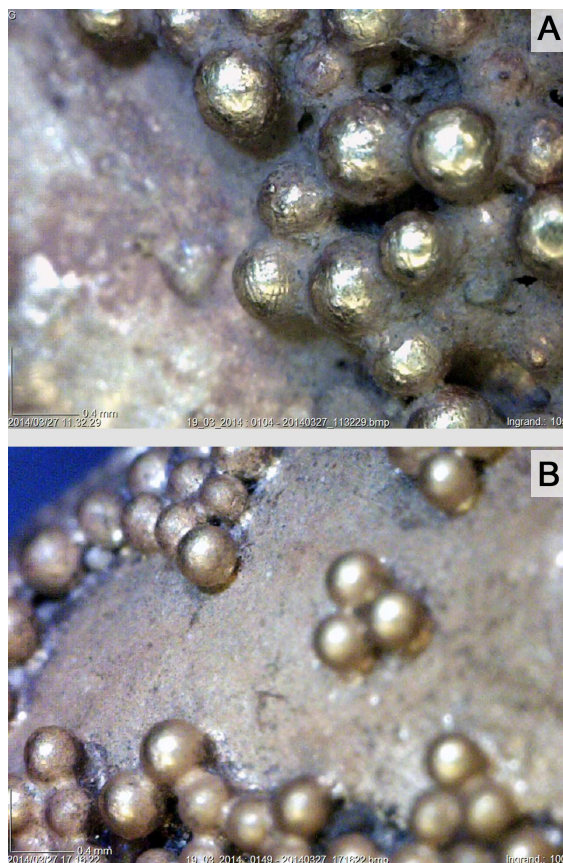


Figura 5.22: Detalles de la granulación. (A) Fíbula falsa n.85037 y (B) una fíbula antigua.

mismos autores precisan, ya que emplearon como espectrómetro una *pistola* de mano Innov-X Systems Model Alpha 8000 LZX, con ánodo de Ag, con un tamaño de haz alrededor de 6 mm^2 , que les impidió analizar las zonas de soldadura e incluso en algunos casos les fue imposible distinguir entre zonas de soldadura y elementos de la fíbula.

Esto es un claro ejemplo de como, un micro haz puede ser indispensable para el estudio de la joyería antigua, aprovechando al máximo los análisis y caracterizando correctamente las técnicas de producción empleadas; ambos aspectos pueden contribuir al reconocimiento de fal-

sificaciones u objetivos dudosos.

Grupo 5: objetos con filigrana y granulado

Las joyas que pertenecen a este grupo presentan seguramente una incomparable calidad, delicadeza y complejidad de las decoraciones con filigrana y granulación, además del uso de láminas de oro muy finas y una técnica de unión excelente, características que desde siempre han distinguido la magnífica producción etrusca [75]. Uno de los objetos más representativos entre las joyas etruscas analizadas es sin duda el espectacular pendiente *a bauletto* n.15750, que presenta detalles técnicos muy complejos, los cuales solo pueden ser plenamente apreciados mediante el uso de un microscopio (Fig. 5.23).

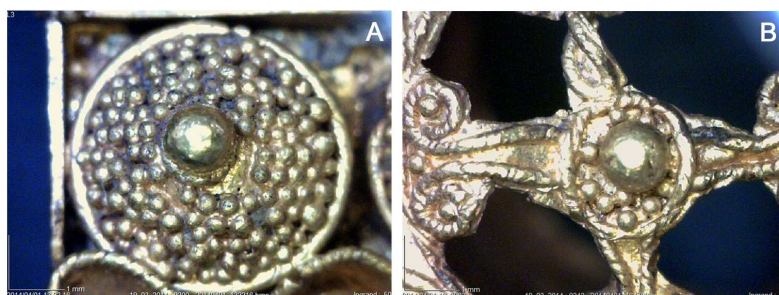


Figura 5.23: Detalles de la decoración del pendiente *a bauletto* n.15750. A) Decoración del cuerpo, B) decoración lateral.

Para el estudio de este objeto han sido adquiridos alrededor de 200 espectros en distintos puntos de análisis entre elementos estructurales, decorativos y zonas de soldadura. Los resultados de los elementos estructurales y decorativos del pendiente muestran el uso de dos aleaciones distintas para su fabricación (Fig.5.24): una aleación A, más rica en oro (alrededor de 85 %) con una concentración de plata cercana al 12 % y un contenido en cobre del 2.5 %, ha sido empleada para fabricar los elementos estructurales (láminas) y los elementos de las caras laterales (filigranas, granulados y láminas), en cambio, los elementos decorativos del cuerpo del pendiente (láminas, filigranas y granulados de la parte delantera) tienen un contenido en oro más bajo (alrededor

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

de 80 %), una concentración de plata cerca del 16 % y un contenido de cobre cercano al 3 %, que constituye la aleación B.

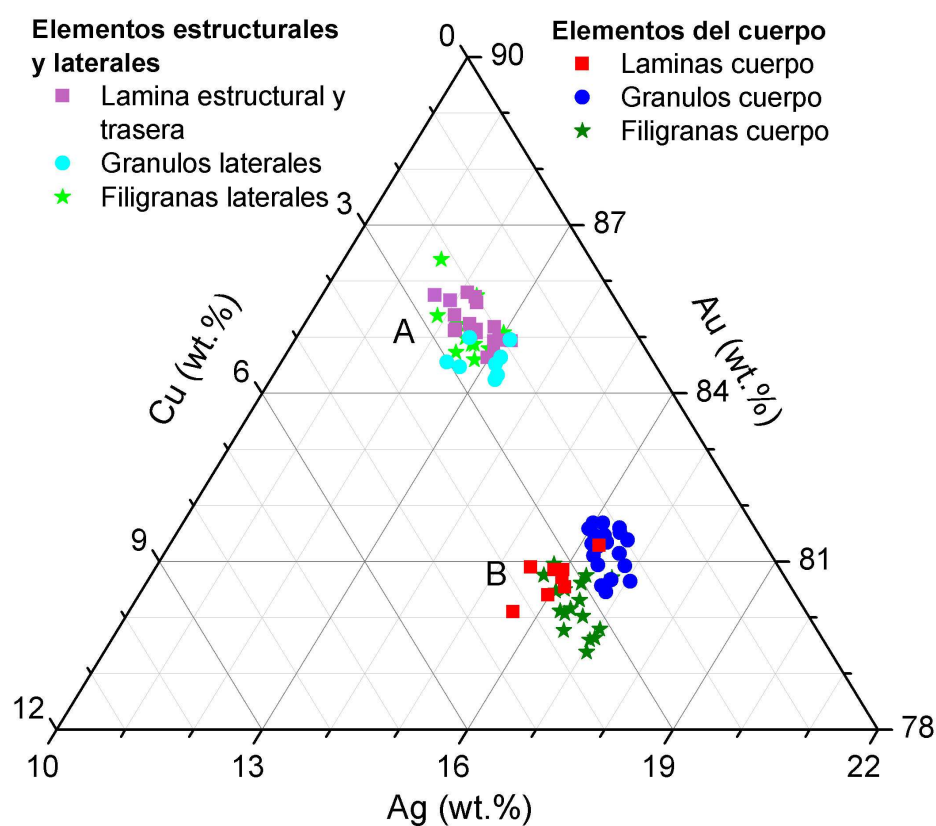


Figura 5.24: Análisis micro-XRF de los elementos estructurales y decorativos del pendiente n.15750. Las incertidumbres relativas consideradas son: Au 3 %, Ag 3 % y Cu 11 %.

El uso de estas dos aleaciones con diferentes contenidos de oro está de acuerdo con el proceso de fabricación: las láminas estructurales y los elementos laterales han sido probablemente los primeros en ser

5.4 Resultados y discusión

colocados, creando el esqueleto del pendiente. Sucesivamente ha sido decorada la parte delantera con el granulado, la filigrana y las láminas que constituyen la cúpula junto con las otras decoraciones. Por esta razón es necesario que los elementos que se utilizan en esta primera etapa de construcción tengan un punto de fusión más alto, de hecho entre las dos aleaciones hay una diferencia en temperatura de fusión alrededor de 25 °C, siendo suficiente para evitar daños a los elementos estructurales y laterales.

Los análisis de las zonas de soldadura han evidenciado el uso de dos métodos distintos de soldadura como se muestra en la figura 5.25. Los elementos estructurales y laterales han sido soldados entre ellos mediante el uso de una aleación soldante, (como evidencian los símbolos huecos tachados en la gráfica 5.25, unión lámina+lámina y filigrana+lámina), donde se nota un aumento en la composición de Ag. Los elementos decorativos del cuerpo del pendiente, sin embargo, han sido soldados mediante el uso de sal de cobre (estrellas, diamantes y círculos huecos) como evidencia el aumento de cobre en las zonas de soldadura.

El uso de estos dos tipos de soldadura junto con las dos aleaciones (A y B) empleadas para fabricar el pendiente, nos lleva a pensar en la relación que hay con las temperaturas requeridas para llevar a cabo las uniones. La temperatura de fusión de la aleación soldante es cercana a 1000 °C, inferior a la aleación de partida que está alrededor de 1050 °C, mientras que las zonas de soldadura llevadas a cabo mediante sal de cobre habrán sido calentadas hasta unos 950 °C.

Una vez más la discusión de los resultados analíticos pone de manifiesto las grandes capacidades técnicas de los antiguos orfebres, capaces no solamente de producir objetos de gran belleza, sino también de poseer un gran control de los procesos térmicos y de las características químico-físicas de las aleaciones, aunque solo sea desde un punto de vista empírico.

Los análisis de las joyas etruscas han mostrado una gran variedad de procesos tecnológicos empleados. Por lo general se encuentra una evolución en las técnicas de fabricación empleadas: los objetos más antiguos (siglo VIII y principio del siglo VII a.C.) muestran principalmente el uso de

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

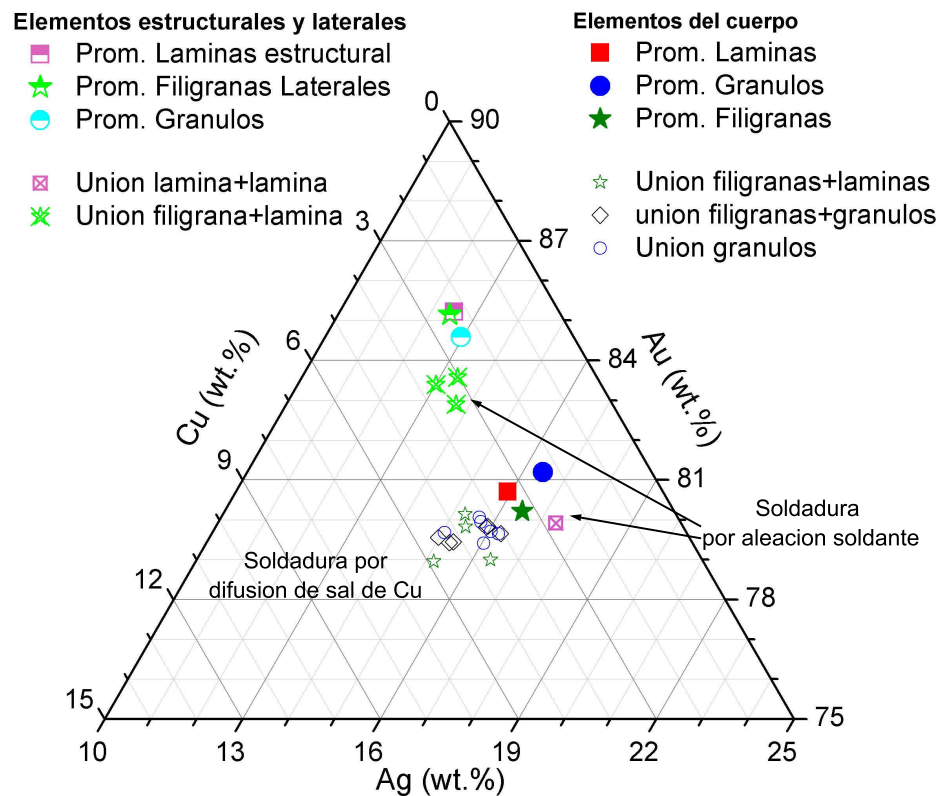


Figura 5.25: Análisis micro-XRF de las zonas de soldadura del pendiente n.15750. Los valores de los elementos estructurales y decorativos han sido promediados. Las incertidumbres relativas de las uniones son: Au 3 %, Ag 3 % y Cu 11 %.

láminas repujadas y estampilladas, unidas entre sí mecánicamente, sin el uso de técnicas de soldadura. Además, junto a este tipo de trabajo, se encuentra todavía algún ejemplo de tecnología más propia de la Edad del Bronce, como el uso de la técnica de fusión a la cera perdida, para producir objetos sin la necesidad de realizar soldaduras.

Sin embargo, a partir de la mitad del siglo VII hasta el siglo V a.C., se aprecia un desarrollo tecnológico y se producen objetos más complejos, caracterizados por el uso de varios patrones decorativos

5.4 Resultados y discusión

como el repujado, la filigrana y el granulado, presentes a veces en una misma pieza. Estas técnicas decorativas implican la presencia en una misma joya de múltiples puntos de soldadura, bien para unir los distintos elementos decorativos, o bien para conferir robustez al objeto.

Por último, los resultados han mostrado el uso de distintas técnicas de soldadura: la más empleada es la soldadura por difusión de sal de cobre, utilizada para unir láminas, filigranas y gránulos. En algunos casos se empleó también la técnica de soldadura por aleación soldante, llevada a cabo mediante el uso de aleaciones ricas en plata. La soldadura por fusión local es escasamente utilizada por los orfebres etruscos, ya que se ha sido identificada solo en dos objetos de estilo oriental.

5. Caracterización no-destructiva de joyas de oro etruscas

Síntesis

Para caracterizar las técnicas de fabricación de la joyería Etrusca han sido seleccionados 26 objetos pertenecientes al Museo Arqueológico Nacional de Florencia, Italia, procedentes de varios ajuares funerarios etruscos y de distintos periodos (VIII-III a.C.) (Fig. 5.7).

Las joyas analizadas muestran una gran variabilidad composicional de las aleaciones empleadas, siendo mayoritaria la que tiene concentraciones de Ag superiores al 15 % y cantidades de Cu alrededor del 2.5 % (*electrum*) (Fig. 5.8). Los objetos analizados se han dividido en cinco grupos en base al tipo de decoración que presentan y a las técnicas de producción utilizadas.

Grupo 1: Uso de técnicas de fabricación muy simples: trabajos laminares y técnica de la cera perdida, sin la presencia de soldaduras (Figs.5.10 y 5.3).

Grupo 2: Uso de distintas técnicas de soldadura: difusión de sal de Cobre, soldadura por aleación soldante y por fusión local (solo en dos casos) (Figs.5.13 y 5.15).

Grupo 3: Decoración con filigrana y uso de la técnica de soldadura por difusión de sal de cobre principalmente. (Fig.5.17).

Grupo 4: Elevadas capacidades técnicas para la producción de la técnica *a pulviscolo*. En la fíbula n.75517 se utiliza la soldadura por aleación para soldar los gránulos a la lámina y la soldadura por sal de Cu para unir la aguja a la lámina (Fig.5.19).

Grupo 5: Decoraciones complejas y gran maestría en las técnicas de producción. En el pendiente *a bauletto* han sido usadas dos aleaciones diferentes (Fig.5.24; A y B) y dos tipos de soldadura: difusión de sal de Cu y aleación soldante. Todo ello relacionado probablemente con las distintas etapas de producción y con las temperaturas alcanzadas para la fabricación (Fig. 5.25).

Análisis para el estudio de falsificaciones

Los análisis de micro-XRF han evidenciado el uso de un aleación anormalmente rica en oro (alrededor de 99 %) y de un aleación soldante muy rica en Ag y Cu (hasta 30 % y 20 % respectivamente). Esto demuestra cómo el análisis no destructivo unido a un conocimiento de las técnicas de orfebrería puede ser de ayuda para identificar casos de falsificación (Fig.5.21).

Conclusiones

En este trabajo se presenta el estudio multidisciplinar de joyas arqueológicas de oro y la caracterización de los procesos de producción empleados antiguamente para su elaboración, utilizando la técnica de análisis no destructiva de micro-XRF. Esta investigación surge, en un primer momento, de la dificultad en la interpretación de las distintas técnicas de soldadura empleadas en la antigüedad para la fabricación de los objetos de orfebrería con el fin de caracterizarlas de manera sistemática. Para lograr este objetivo por un lado se desarrolló y se puso a punto la instrumentación necesaria para llevar a cabo los análisis, con un equipo portátil de fluorescencia de rayos X, que mediante un micro-haz permite el análisis de los detalles de escala micrométrica de las joyas antiguas. Por el otro lado, gracias a la arqueología experimental, se reprodujeron los antiguos procesos de soldadura y se estudiaron sus características estructurales y composicionales empleando varias técnicas analíticas (SEM-EDS, metalografía, micro-XRF y micro-PIXE). A partir de los resultados obtenidos en esta primera fase de la investigación, se estudiaron numerosas joyas de oro pertenecientes a las culturas tartésica y etrusca, caracterizando tanto la composición de las aleaciones como los procesos de producción empleados.

Podemos resumir el trabajo presentado y las conclusiones obtenidas en los siguientes puntos:

En cuanto al desarrollo de los dispositivos experimentales:

- Se han desarrollado dos equipos portátiles de fluorescencia de rayos X, uno con macro-haz (equipo compacto de XRF) y otro con micro-haz (equipo de micro-XRF).

Conclusiones

- El equipo compacto de XRF permite un análisis rápido (en condiciones de trabajo de campo) gracias a sus dimensiones reducidas y a su versatilidad. Por otra parte, el uso de un macro-haz es muy útil cuando se requiere un análisis representativo de superficies no homogéneas a nivel microscópico. Los resultados obtenidos de la puesta a punto de este equipo demuestran que es un instrumento válido para las medidas in situ de objetos arqueológicos.
- El sistema de micro-XRF ha sido desarrollado con la idea de obtener un instrumento portátil que proporcione un tamaño de haz reducido gracias al uso de una lente policapilar. La caracterización del equipo, y en particular de la lente policapilar, ha demostrado que el uso de un filtro posicionado antes del policapilar mejora la resolución lateral del sistema de un 30 %. La medida del espectro de excitación ha demostrado que utilizando un sistema óptico de focalización se consigue un aumento de la intensidad hasta cuatro órdenes de magnitud respecto al uso de un colimador. También se ha caracterizado el efecto combinado del uso de un filtro de aluminio de 1 mm de espesor (utilizado fundamentalmente para mejorar la resolución lateral del equipo) y del policapilar demostrando cómo el filtro de Al puede ser descrito como un filtro de *paso alto*, mientras que el policapilar al filtrar las energías más altas del espectro actúa como un filtro de *paso bajo*. La sensibilidad y los límites de detección calculados en dos tipos de matrices distintas muestran que el equipo de micro-XRF logra perfectamente el análisis de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas presentes en las muestras. El sistema de micro-XRF desarrollado en el CNA ha demostrado ser una herramienta adecuada para el estudio de los objetos metálicos, como en el caso de joyas con decoraciones muy complejas. La portabilidad hace de este equipo un dispositivo muy adecuado para el estudio de los materiales de interés para el Patrimonio Cultural, en particular en el caso de objetos que no pueden ser trasladados a un laboratorio.

Respecto al estudio de las técnicas de soldadura en la antigüedad:

- Se ha realizado el estudio a nivel microestructural y composicional

de las técnicas de soldadura utilizadas en joyas antiguas replicadas mediante arqueología experimental. Se han fabricado distintas aleaciones a base de oro y se han reproducido los tres tipos de soldaduras siguiendo las recetas antiguas: soldadura por difusión de sal de cobre, soldadura por aleación y soldadura autógena.

- La soldadura por sal de cobre presenta una estructura cristalina hexagonal sin cambios de fase en la zona de unión, donde se evidencia solo una variación en las dimensiones de los granos cristalinos. A nivel composicional este tipo de unión se caracteriza mediante un aumento en la composición de cobre y una leve disminución del porcentaje de oro.
- La soldadura por aleación ha evidenciado una estructura compleja a nivel microestructural, caracterizada por una estructura dendrítico-porosa, debida a la aleación soldante, superpuesta a la estructura cristalina de la aleación de las láminas. En los análisis composicionales de la soldadura por aleación se observa un aumento del contenido de plata y cobre en la zona de unión y simultáneamente una disminución de la concentración de oro.
- La soldadura autógena no evidencia cambios ni a nivel microestructural (con la excepción de algunas huellas características de un proceso térmico), ni a nivel composicional, por lo tanto se puede concluir que este tipo de unión, llevado a cabo únicamente mediante el aporte de calor, se caracteriza por una ausencia de cambio de composición en la zona de soldadura. Sin embargo, ha sido identificado, en joyas arqueológicas, otro tipo de soldadura que según otros autores ha sido llevada a cabo sin el aporte de material soldante y que evidencia un aumento de oro y una disminución del contenido en plata y cobre; este tipo de soldadura se ha denominado en este trabajo soldadura por fusión local.
- La comparación de los resultados obtenidos de las reproducciones de las soldaduras con el diagrama de fase Au-Ag-Cu, demuestra que cada tipo de soldadura presenta un punto de fusión distinto. Por lo tanto, utilizando los diferentes tipos de soldadura por orden descendente de la temperatura de fusión, nos permiten fabricar

Conclusiones

joyas, compuestas de varios elementos, soldando las decoraciones en momentos distintos del proceso de construcción del objeto, sin alterar o fundir los que ya hayan sido posicionados previamente.

Por lo que se refiere al estudio de las muestras arqueológicas:

- En cuanto al estudio de la orfebrería Tartésica, se ha analizado un conjunto de joyas de oro (11 objetos), denominado Grupo 1, perteneciente al tesoro de El Carambolo. Se han estudiado tanto las aleaciones empleadas, como las técnicas de producción de los elementos decorativos y los tipos de soldadura. Los resultados obtenidos han evidenciado una buena homogeneidad de las aleaciones y el uso de la soldadura autógena, de la soldadura por fusión local y de la soldadura por aleación. La primera fue empleada para unir los elementos estructurales de los objetos, mientras que la segunda sirvió para fijar los elementos decorativos a las láminas. Los análisis han mostrado una diferencia en la composición de las aleaciones soldantes utilizadas en las placas y pectoral, de las de los brazaletes, para unir los elementos decorativos a las láminas soportes. El estudio de los elementos decorativos ha puesto de manifiesto por un lado el uso del mismo patrón decorativo, y por otro la existencia de dos procesos tecnológicos para la fabricación de las púas (cera perdida en el caso de las placas y repujado en el caso de los brazaletes) y la utilización de distintas herramientas de trabajo para fabricar las cápsulas con rosetas.
- Los resultados obtenidos parecen apoyar la hipótesis según la cual estos objetos fueron producidos en un mismo taller donde colaboraban distintos artesanos procedentes de ámbitos tecnológicos diferentes.
- Para caracterizar las técnicas de fabricación de la joyería Etrusca se han seleccionado 26 objetos pertenecientes al Museo Arqueológico de Florencia, fechados desde el siglo VIII hasta el siglo III a.C. Para el estudio, los objetos han sido divididos en cinco grupos en base a la técnica de producción empleada y su tipología

decorativa. Los análisis de las aleaciones utilizadas para la producción de las joyas han evidenciado una gran variabilidad composicional, siendo mayoritaria las aleaciones con concentraciones de plata superiores al 15 % y de cobre alrededor del 2.5 %. En cuanto a las técnicas de soldadura empleadas se han encontrado todos los tipos de soldaduras descritos en el capítulo 3, siendo la soldadura por sal de cobre la más frecuente en los objetos de todos los periodos. Las técnicas decorativas van desde decoraciones sencillas mediante el simple repujado o estampado de lámina o el uso de la técnica a la cera perdida, hasta patrones decorativos muy complejos donde se utilizan diversos elementos decorativos (hilos simples, filigrana, granulado, repujado, etc.) en un mismo objeto para crear una joya extremadamente compleja a pesar de su tamaño muy reducido.

- Se ha analizado también una falsificación, réplica de una fíbula del siglo VI a.C. Los análisis composicionales revelaron el uso de una aleación homogénea y extremadamente rica en oro (alrededor del 99 %), nunca documentada hasta ahora en las joyas etruscas. Además, los análisis de las zonas de soldadura muestran el uso de una única técnica, la soldadura por aleación con contenidos de Ag y Cu elevados (más del 20 %). A través de este ejemplo se demuestra que el análisis no destructivo de micro-XRF puede ayudar también a discernir los casos de falsificación.

La metodología empleada para la caracterización de las técnicas de producción de las joyas de oro arqueológicas ha sido validada para el estudio sistemático de estos objetos permitiendo el análisis *in situ*. Los resultados obtenidos indican que los orfebres tartésicos y etruscos utilizaron diferentes técnicas de unión. Así para la producción de las joyas tartésicas analizadas se emplearon los métodos de soldadura por aleación, la soldadura por fusión local y soldadura autógena, mientras que en las joyas etruscas se detectó también la soldadura por sal de cobre. En un futuro, se podría ampliar este estudio a un mayor número de objetos de manera que se pueda confrontar exhaustivamente las técnicas de producción empleadas por estas dos culturas. De hecho, la comparación de las tecnologías de producción de ambas poblaciones

Conclusiones

es un ámbito todavía poco explorado e interesante, ya que podría proporcionar información muy valiosa acerca de estas dos culturas cercanas, tanto temporalmente como geográficamente, sobre la difusión y el desarrollo de las diferentes tecnologías metalúrgicas.

Conclusions

The multidisciplinary study of archaeological gold jewelry and the characterization of its production processes using the non-destructive micro-XRF analysis have been presented in this work. This investigation arises from the difficulty to interpret the different soldering techniques using in the antiquity to produce goldsmithing objects and from the aim to characterize them in a systematic way. To reach this goal a portable device of X rays fluorescence was developed. This system allows to analyze micro-metric details of the old jewelry by means of a micro-beam. (On the other hand, thanks to experimental archeology, antiquity soldering processes were recreated. The structural and compositional characteristics of these objects were studied using different analytical techniques (SEM-EDS, metallography, micro-XRF and micro-PIXE). From the results obtained in this first stage of the investigation, it was possible to study the production processes and alloy composition of several gold jewels belonging to Tartesic and Etruscan cultures.

The presented work and conclusions are summarized as following:

Regarding the experimental setup:

- Two portable devices of X rays fluorescence, one with a macro-beam and the other with a micro-beam, were developed.
- The XRF compact device allows a quick analysis due to its small dimensions and versatility. On the other hand, the use of a macro-beam is very useful when a representative analysis of non-homogeneous surface is required. The results obtained from

Conclusions

the optimization of the device demonstrate its utility for in situ measurements of archaeological objects.

- The micro-XRF system has been developed in order to obtain a portable device with a reduced size of the beam owing to the use of a polycapillary lens. The characterization of the set-up has demonstrated that using a filter in front of the polycapillary lens, the resolution is improved in a 30 %. The measurement of the excitation spectra has demonstrated that by using a focusing optics, it is possible to increase the flux intensity up to four orders of magnitude with respect to the use of a collimator. Moreover, the combined effect due to the use of an aluminum filter of 1 mm thickness and the polycapillary has been characterized. The aluminum filter can be described as a high pass filter, while the polycapillary as a low pass filter. The sensitivity and the detection limits calculated with two different matrix show that the micro-XRF device reaches perfectly to analyze the majority, minority and trace elements presented in a sample. The micro-XRF device developed at the CNA laboratory has been demonstrated to be a powerful tool to study metallic objects, in particular for jewelry with complex decoration. The portability is a suitable characteristic of this system allowing the study of cultural heritage objects, which cannot be moved to the laboratory.

Concerning the study of the ancient soldering techniques:

- Micro-structural and compositional analyses of the soldering processes used in ancient jewels reproduced by means of experimental archeology have been carried out. Different gold alloys have been produced and three types of soldering/welding methods have been reproduced following the ancient recipe: solid state diffusion bonding with copper salt, brazing and autogenous welding.
- The solid state diffusion bonding with copper salt presents a crystal hexagonal structure without phase changes in the joining zone, where only a variation in the dimensions of the crystal grains is observed. At compositional level, this kind of soldering is

characterized by an increase in the copper composition and a small decrease of gold content.

- The brazing method has shown a complex micro-structure, that is characterized by a dendritic-porous structure, due to the soldering alloy, that is superimposed on the crystal structure of the sheet alloy. In the compositional analyses of the brazing an increment of the silver and copper concentrations and simultaneous decrease of gold concentration is observed.
- In the autogenous welding no changes in micro-structural and compositional level are observed. Therefore, this kind of alloy is performed only with an increase in the temperature and is characterized by an absence of compositional changes in the soldering point.
- The comparison between the results obtained from the replicas with the phase diagram Au-Ag-Cu demonstrated that each soldering/-welding method presents a different fusion point. Thus, used in a fusion temperature descending order, these alloys allow producing jewels composed by different elements, joining the decorations objects in different moments of the production process, unaffected or melting the other elements.

With respect to the archaeological objects study:

- For the study of Tartesian goldsmithing, a group of 11 gold jewels belonging to the *El Carambolo* treasure has been analyzed. The alloys used as well as the production techniques have been studied. The results obtained have shown a good homogeneity in the alloys composition and the use of the autogenous welding and brazing as soldering/welding methods. The former was employed to join the structural elements of the objects, while the latter was used to fix the decorative elements to the sheet. The analysis has shown a difference in the composition of the soldering alloy used in the plaques and pectoral and in the bracelets to join the decorative elements to the supporting sheet. The study of the decorative elements have exhibited, on one side, the use of the

Conclusions

same decorative pattern and, on the other side, two technological processes to produce the cones and the use of different tools to produce the rosette capsules.

- The results obtained seem to support the hypothesis that these objects were produced in the same workshop, where there was a collaboration with different goldsmiths using different techniques.
- To characterize the production processes of the Etruscan jewelry, 26 objects belonging to the Florence Archaeological Museum, dated from VIII to III century, have been selected. In order to make the study easier, the objects have been divided into five groups based on the production technique and on the decorative elements. The alloys analyses have shown a great compositional variability, where the majorities are the alloys with a silver concentration higher than 15 % and a copper concentration around 2.5 %. In regards to the soldering methods three kind of soldering have been found, where the copper diffusion bonding is the most common in the objects of all periods. The decorative techniques range from the simple decoration or stamp sheet or lost wax, to complex decorative patterns, using different decoration elements in the same object (filigree, granulation, repousse) in order to produce an extremely complex jewel despite its reduced size.
- A fake object, replica of a fibula from VI B.C., has been also analyzed. The compositional analysis revealed the use of a homogeneous alloy extremely rich in gold (around 99%). This kind of alloy has never been documented in the Etruscan jewelry. Moreover, the analyses of the soldering area show the use of brazing as soldering technique, with a high concentration of silver and copper (higher than 20 %). Therefore, with this example, it has been demonstrated that the non-destructive analysis of micro-XRF can help to discuss the falsification cases.

The methodology used to characterize the production techniques of archaeological gold jewelers has been validated to a systematic study of these objects, allowing in situ analyses. The results obtained show that the Tartessic and Etruscan goldsmiths used different join techniques:

the brazing and autogenous methods were used to produce the Tartesian jewelry, while in the Etruscan jewelry the copper diffusion bonding was also observed. In the future, it could be possible to expand this study to a higher number of objects, in such a way that we can compare the production methods used by these two cultures. In fact, the comparison of the production technologies of both populations is an interesting research area, still unexplored, which could provide useful information about the diffusion and development of the different metallurgical techniques of these two close cultures.



Glosario

Aleación: mezcla de dos o más metales.

Crisol: un recipiente de arcilla refractaria o grafito utilizado para fundir los metales.

Curva de liquidus: curva del diagrama de fase de una aleación donde se muestra la temperatura a la cual empieza el proceso de solidificación. En un diagrama de fase ternario la proyección de las líneas de *liquidus* es una superficie.

Dendrita: estructura con forma ramificada y repetitiva que se encuentra en las aleaciones metálicas que pasan del estado líquido al sólido rápidamente.

Diagrama de fase: diagrama con un eje de temperatura y un eje (o más) de composición que describe las diferentes fases que pueden estar presentes en una aleación en función de las variaciones térmicas y composicionales. Existen diagramas de fase binarios y ternarios

según el número de componentes metálicos involucrados.

Difusión: migración de una aleación o de un metal en otro. Una interdifusión es cuando el segundo metal migra en el primero, normalmente como consecuencia de un proceso térmico.

Ductilidad: propiedad que tiene la materia de soportar deformaciones plásticas. En el ámbito metalúrgico puede ser también definida como la capacidad de

un metal de ser reducido a hilos. (ver también maleabilidad.)

Electrum: aleación natural de Au-Ag, que contiene más del 30 wt.% de plata y presenta un color pálido plateado. Por extensión se usa el mismo término para describir una aleación fabricada intencionalmente que presenta las mismas características.

Eutéctico: composición de una aleación dada con el punto de fusión más bajo. El eutéctico presenta una composición fija y está compuesto por una mezcla de dos fases.

Fase: cada una de las partes homogéneas y con estructura uniforme, de un sistema formado

por varios componentes.

Fíbula: antigua forma de broche decorado, constituido por un arco, un pie y un aguja utilizado para agarrar y sujetar la vestimenta.

Filigrana: decoración llevada a cabo a partir de hilos de oro o plata y soldados a una lámina soporte.

Fundente (en ingles *Fluxing agent*): producto químico que se emplea en el proceso de soldadura. Cuando funde tiene la propiedad de cubrir las superficies metálicas previniendo la oxidación y aumenta la mojabilidad de la soldadura, como por ejemplo el borax, ácido bórico y el carbonato de sodio.

Fusión: procesos por el cual un metal o una aleación se calientan hasta alcanzar el estado líquido.

Granulación (del latín *granum*=grano): técnica decorativa que consiste en soldar numerosas esferas pequeñas sobre una superficie, creando así un motivo decorativo. La técnica de unión empleada varía según las épocas y las áreas geográficas, puede ser mediante soldadura autógena, por aleación o por difusión de sal de Cu.

Lámina peraltada: lamina doblada en forma de puente (o en forma de U al revés) que sirve de soporte de las semi-esferas en los brazaletes, en las placas y en el pectoral del

grupo 1 del tesoro de *El Carambolo*.

Loop in loop chain: tipo de collar de estilo orientalizante que consiste en crear una cadena de diminutos anillos (lazo en lazo). Estos anillos se sueldan típicamente mediante soldadura autógena.

Maleabilidad: propiedad de un material a ser deformado fácilmente y reducido en láminas, es decir, capacidad de ser laminado sin que se alteren sus propiedades mecánicas. El metal más maleable es el oro seguido por el aluminio.

Pendiente a bauletto: pendiente en forma de cilindro abierto hacia arriba, es una produc-

ción típica del periodo etrusco Arcaico (s. VI a.C.).

Pendiente a disco: pendiente etrusco en forma circular decorados con motivos concéntricos.

Pulviscolo: técnica decorativa de granulado utiliza granos de tamaño muy reducido, generalmente inferior a 200 μm .

Quilates (Kt): término usado para expresar el grado de pureza del oro. El oro puro es el oro de 24.

Repujado, o Repoussé: trabajo del metal que produce un dibujo en relieve. Normalmente el metal viene martilleado sobre un soporte blando para obtener un motivo decorativo levantado en la parte

frontal del objeto.

Segregación: durante la transformación al estado sólido de una aleación metálica puede ocurrir una partición de los solutos entre la fase líquida y la fase sólida en formación, que da origen a inhomogeneidades químicas. El proceso de segregación puede ser debido a las diferentes temperaturas de solidificación de los metales que forman la aleación.

Soldadura autógena, también llamada soldadura por fusión, (*welding, fusion welding o local fusion* en inglés): es el término empleado para describir la unión de dos partes metálicas mediante calentamiento local a temperatura próxima al punto de fusión,

sin el uso de material soldante.

Soldadura por aleación, (en inglés *Brazing*): técnica de unión que emplea una aleación con un punto de fusión más bajo respecto a las partes que se quieren unir. Se caracteriza a nivel composicional por un aumento de Ag y Cu en la zona de unión.

Soldadura por difusión: unión de dos metales que difunden uno dentro del otro con distintas proporciones, creando una unión fuerte y permanente.

Soldadura por difusión de sal de cobre, también llamada soldadura a sal de Cu, (*colloidal*

soldering, diffusion bonding with Cu salt o Cu-salt joining en inglés): técnica de soldadura que utiliza una solución de sales de cobre aplicada en polvo en la zona de unión; mediante aporte de calor en atmósfera reductora se crea una aleación entre el Cu metálico y la aleación de partida con un punto de fusión inferior al de la aleación inicial. Se caracteriza a nivel composicional por un aumento de la concentración de Cu en la zona de unión.

Soplete: sirve para dirigir la llama y aportar calor en un determinado punto. En orfebrería, está constituido normalmente por una especie de pajita de latón,

doblada en un ángulo de 90 °, que se usa para soplar aire con la boca a través de una llama.

Trabajo mecánico: acción con la cual se cambia la forma de un metal o aleación metálica. Los métodos más utilizados son martillado, batido, torneado y repujado.

APÉNDICE

A

Resultados de las muestras experimentales de soldadura mediante micro-XRF

En este apéndice se muestran los resultados de las aleaciones empleadas para reproducir las tres técnicas de soldadura descritas en el capítulo 3. A continuación se presentan los resultados de los barridos lineales realizados sobre la zona de soldadura, bajo las siguientes condiciones experimentales: voltaje 50kV, corriente 0.600 mA, tiempo de medida 300 segundos y paso del barrido 50 μ m.

A. Resultados de las muestras experimentales de soldadura mediante micro-XRF

Tabla A.1: Aleación H: Resultados obtenidos para la soldadura por difusión de sal de cobre, soldadura por aleación y soldadura autógena. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 9 % para Ag y 6 % Cu

Posición (μm)	Comentario	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
<i>Soldadura por difusión de sal de cobre</i>				
0		1.82	97	0.89
50		1.96	97	0.87
100		1.60	97	0.95
150		1.73	97	1.31
200		1.95	97	1.26
250		2.00	95	2.83
300		1.83	95	2.89
350		2.01	95	2.46
400	Soldadura	2.24	95	3.12
450		1.72	93	5.2
500		1.50	94	5.1
550		1.73	93	4.6
600		1.97	95	2.19
650		1.94	95	2.53
700		2.23	95	2.78
750		2.04	97	0.99
800		1.97	97	1.01
850		1.85	97	0.87
900		2.12	97	0.85
950		1.87	97	1.01
<i>Soldadura por aleación</i>				
0		2.02	97	1.01
50		2.13	97	1.15
100		2.26	97	1.26
150		1.81	97	1.24
200		1.87	97	1.19
250		2.01	97	1.16
300		2.42	97	1.16
350		2.43	95	2.43
Continúa en la siguiente página				

Tabla A.1 – (Continuación)

Posición (μm)	Comentario	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
400	Soldadura	5.0	89	6.3
450		6.4	87	6.7
500		9.8	76	14.2
550		6.0	88	6.2
600		2.52	96	1.34
650		1.91	97	0.98
700		1.95	97	1.02
750		2.18	97	1.01
800		2.02	97	1.06
850		2.00	97	1.03
<i>Soldadura autógena</i>				
0		1.86	97	1.22
50		1.97	97	1.25
100		2.11	97	1.30
150		1.85	97	1.27
200		1.83	97	1.22
250		1.50	97	1.30
300		1.62	97	1.42
350		1.62	97	1.49
400		1.87	97	1.53
450		2.01	96	1.37
500		2.06	97	1.32
550	Soldadura	2.07	96	1.31
600		2.03	97	1.20
650		1.92	97	1.12
700		1.70	97	1.03
750		1.94	97	1.07
800		1.95	97	1.10
850		2.96	97	1.27
900		2.17	96	1.44
950		1.75	97	1.54
1000		1.82	96	1.70
1050		2.05	96	1.63
1100		2.00	96	1.75
1150		1.73	96	1.46
Continúa en la siguiente página				

A. Resultados de las muestras experimentales de soldadura mediante micro-XRF

Tabla A.1 – (Continuación)

Posición (μm)	Comentario	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
1200		2.04	97	1.34
1250		1.71	97	1.32
1300		1.62	97	1.33
1350		1.62	97	1.35

Tabla A.2: Aleación M: Resultados obtenidos para la soldadura de difusión por sal de cobre, soldadura por aleación y soldadura autógena. Las concentraciones se dan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 8 % para Ag y 6 % Cu

Posición (μm)	Comentario	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
<i>Soldadura por difusión de sal de cobre</i>				
0		4.7	94	1.32
50		5.3	94	1.21
100		5.4	93	1.21
150		4.8	94	1.36
200		4.9	94	1.33
250	Soldadura	5.3	91	3.37
300		5.2	91	3.33
350		4.7	91	3.78
400		5.0	90	3.62
450		4.7	90	4.8
500		4.8	89	6.0
550		4.3	87	8.8
600		5.1	89	5.4
650		5.1	89	5.7
700		4.8	90	4.7
750		4.7	91	4.3
800		5.0	93	1.23
850		4.5	94	1.37
900		4.6	94	1.33

Continúa en la siguiente página

Tabla A.2 – (Continuación)

Posición (μm)	Comentario	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
950		4.8	94	1.26
<i>Soldadura por aleación</i>				
0		5.1	93	1.43
50		4.7	94	1.35
100		4.8	94	1.41
150		4.9	94	1.40
200		4.9	94	1.45
250		4.6	94	1.43
300		4.9	94	1.32
350		4.8	94	1.38
400		4.8	94	1.30
450		4.9	94	1.64
500	Soldadura	6.1	89	3.51
550		6.1	89	3.64
600		4.9	93	1.75
650		4.8	94	1.33
700		4.7	94	1.34
750		4.8	94	1.31
800		4.5	94	1.36
850		4.4	94	1.28
900		4.8	94	1.23
950		4.4	94	1.23
1000		4.9	94	1.22
1050		4.7	94	1.29
1100		4.4	94	1.26
1150		4.9	94	1.30
1200		4.7	94	1.42
<i>Soldadura autógena</i>				
0		5.2	93	1.51
50		5.4	93	1.63
100		5.2	93	1.76
150		5.5	93	1.63
200		5.4	93	1.72
250		5.7	93	1.61
300		5.5	93	1.75
Continúa en la siguiente página				

A. Resultados de las muestras experimentales de soldadura mediante micro-XRF

Tabla A.2 – (Continuación)

Posición (μm)	Comentario	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
350	Soldadura	5.2	93	1.72
400		5.7	92	1.80
450		5.8	93	1.84
500		5.7	92	2.1
550		5.5	93	1.87
600		5.8	92	1.68
650		5.4	93	1.82
700		5.4	93	1.68
750		5.0	93	1.67
800		5.2	93	1.49
850		5.1	93	1.52

Tabla A.3: Aleación L: Resultados obtenidos para la soldadura de difusión por sal de cobre, soldadura por aleación y soldadura autógena. Las concentraciones se dan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 7 % para Ag y 6 % Cu

Posición (μm)	Comentario	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
<i>Soldadura por difusión de sal de cobre</i>				
0		6.6	88	4.9
50		5.6	90	4.4
100		5.7	87	7.5
150		6.4	86	7.6
200		6.0	84	9.9
250		6.0	73.0	20.2
300		5.9	78.0	15.9
350		5.3	60.4	34.2
400		5.1	64.5	30.3
450		5.6	87	7.7
500		5.9	82.6	11.4
550		6.2	79.6	14.1
600		6.0	82.0	11.9

Continúa en la siguiente página

Tabla A.3 – (Continuación)

Posición (μm)	Comentario	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
650		5.6	73.7	20.6
700		6.0	86	8.2
750		5.8	86	7.7
800		6.8	89	4.6
850		5.6	90	4.3
<i>Soldadura por aleación</i>				
0		5.4	92	2.28
50		5.5	92	2.30
100		5.6	92	2.27
150		5.3	92	2.38
200		6.3	90	3.40
250		6.6	89	3.85
300		6.2	90	3.90
350		13.8	80	5.9
400		6.0	90	3.65
450		6.9	90	3.42
500	Soldadura	6.7	89	3.93
550		6.4	90	3.91
600		7.0	90	3.97
650		6.4	90	4.01
700		6.4	90	3.83
750		5.7	92	2.52
800		5.7	92	2.24
850		5.6	92	2.40
<i>Soldadura autógena</i>				
0		5.9	91	2.59
50		5.9	91	2.61
100		6.3	91	2.63
150		6.1	91	2.71
200		6.6	91	2.58
250		5.9	91	2.57
300		5.9	91	2.60
350		6.0	91	2.18
400	Soldadura	6.0	91	2.64
450		6.0	91	2.58

Continúa en la siguiente página

A. Resultados de las muestras experimentales de soldadura mediante micro-XRF

Tabla A.3 – (Continuación)

Posición (μm)	Comentario	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
500		6.0	91	2.57
550		6.3	91	2.81
600		5.9	91	2.07
650		5.9	92	2.78
700		6.2	91	2.76
750		6.1	91	2.47

APÉNDICE

B

Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF

En este apéndice se muestra una selección de los resultados de las joyas etruscas procedentes del Museo Arqueológico de Florencia (Italia). A continuación se presenta una breve descripción de cada objeto analizado y los resultados obtenidos tanto de los elementos decorativos como de las zonas de soldadura, bajo las siguientes condiciones de trabajo: voltaje 50kV, corriente 0.600 mA, tiempo de medida 200 segundos.

Grupo 1: Objetos simples sin soldaduras

Descripción: Collar tipo *bullia*, n. 85677, constituido por dos láminas de oro, obtenidas martilleando el metal hasta reducirlo a una lámina muy fina (su grosor es inferior a medio milímetro) y decorada con motivos geométricos.



Figura B.1: Bulla 85677, siglo VIII a.C., Bisenzio.

Tabla B.1: Bulla n.85677. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 3 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Anverso	17.8	81	1.10
Anverso	16.0	83	0.96
Anverso	15.6	83	1.01
Gancho	17.2	82	1.00
Reverso	15.8	83	1.08
Reverso	16.1	82	1.51
Reverso	18.2	80	1.46
Reverso	16.7	82	1.18
Reverso	17.8	81	1.10

Descripción: Collar de 71 granos, n.75130, constituido por cuentas de forma elípticas que presentan decoración de surcos longitudinales, alguna de ellas se presenta aplastada o deformada debido a las condiciones de enterramiento.



Figura B.2: Collar n. 75130, siglo VI a.C., Vetulonia.

Tabla B.2: Collar n.75130. Las concentraciones se expresan en% en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 3 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Grano 1	28.7	70	1.46
Grano 1	28.2	70	1.55
Grano 2	28.2	70	1.27
Grano 2	26.7	71	1.93
Grano 3	26.3	72	1.81
Grano 3	27.1	71	2.01
Grano 4	28.5	70	1.59
Grano 4	28.8	70	1.61
Grano 5	28.6	70	1.71
Grano 5	25.4	72	2.16
Grano 5	25.6	73	1.79
Grano 5	25.2	73	2.23
Grano 5	26.6	72	1.67
Grano 5	26.1	72	1.93
Continúa en la siguiente página			

B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF

Tabla B.2 – (Continuación)

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Grano 5	26.4	71	2.11
Grano 5	26.0	72	2.18
Grano 5	27.2	70	2.27
Grano 5	26.3	71	2.31
Grano 5	26.8	71	2.19
Grano 6	27.5	71	1.93
Grano 6	27.5	70	2.01

Descripción: Dos espirales para el pelo n. 80292 y 80293, constituidos cada uno por un hilo macizo de sección circular con forma de espiral de tres aros. La forma se obtuvo probablemente enrollando el hilo alrededor de un molde de forma cilíndrica.



Figura B.3: Espiral para el pelo n. 80292, siglo VI a.C., Vetulonia.

Tabla B.3: Espirales n.80292 y 80293. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 3 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Comentario	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Hilo	80292	25.0	74	1.14
Hilo	80292	24.7	74	1.43
Hilo	80292	25.4	72	2.22
Hilo	80292	23.5	75	1.80

Continúa en la siguiente página

Tabla B.3 – (Continuación)

Zona de análisis	Comentario	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Canto del hilo	80292	24.7	73	2.32
Hilo	80292	23.3	75	2.05
Hilo	80292	23.7	75	1.31
Hilo	80293	24.1	74	2.08
Hilo	80293	24.4	74	1.82
Hilo	80293	23.7	74	2.22
Hilo	80293	26.0	72	1.93
Hilo	80293	26.4	72	1.66

Descripción: Pendiente con figura de mujer n. 15763, constituido por una lámina repujada con forma femenina, la extremidad superior ha sido agujereada para insertar un gancho de suspensión. El hilo que constituye el gancho ha sido obtenido a partir una lámina enrollada sobre sí mismas.



Figura B.4: Pendiente con forma de mujer, n.15763, siglo IV a.C., Volterra.

B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF

Tabla B.4: Pendiente n. 15763. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 5 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Comentario	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Hilo del gancho		3.1	96	1.38
Hilo del gancho		3.0	95	1.70
Surco del hilo		3.1	96	1.25
Lámina	Anverso	2.9	96	1.08
Lámina	Anverso	2.8	96	0.99
Lámina	Anverso	3.0	96	1.20
Lámina	Reverso	3.3	96	1.10
Lámina	Reverso	2.9	96	1.38

Grupo 2: objetos simples con soldadura

Descripción: **Fíbula lisa de sanguijuela n.78282**, compuesta por varias láminas soldadas entre si en varios puntos, que forman el arco y el pie de la fíbula, y por un hilo macizo de sección circular que representa la aguja. La zona de soldadura son visible a ojo, ya que no han sido cubierta o disimulada con ningún tipo de decoración.



Figura B.5: Fíbula de sanguijuela, n.78282, siglo VII a.C., Vetulonia.

Tabla B.5: Fíbula n.78282. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 3 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Lámina pie	33.9	63	3.2
Lámina pie	33.8	64	2.6
Lámina pie	33.1	64	2.7
Lámina pie	33.3	64	2.6
Aguja	33.2	64	2.9
Aguja	33.6	64	2.5
Aguja	33.5	64	2.7
Aguja	33.5	64	2.7
Lámina sanguijuela	33.7	63	2.9
Lámina sanguijuela	33.8	64	2.5
Barrido	33.3	64	3.1
Barrido	33.4	63	3.4
Barrido	33.8	63	3.7
Barrido	32.9	64	3.6
Barrido	32.8	64	3.6
Barrido	32.7	64	3.7
Barrido	32.2	64	3.8
Barrido	32.2	64	4.0
Barrido	31.5	64	4.4
Barrido	29.6	65	5.0
Barrido	30.7	65	4.7
Barrido	30.1	65	4.9
Barrido	30.5	65	4.3
Barrido	29.5	67	3.6
Barrido	30.5	65	4.5
Barrido	33.5	64	2.8
Barrido	32.8	64	2.7
Barrido	32.2	65	2.8
Barrido	32.7	64	2.9
Barrido	32.9	64	3.0
Barrido	33.1	64	3.1
Continúa en la siguiente página			

B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF

Tabla B.5 – (Continuación)

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Barrido	34.1	62	3.5
Barrido	34.3	62	3.5
Barrido	33.8	64	2.7
Barrido	33.9	63	3.0
Barrido	33.2	63	3.4
Barrido	33.3	63	3.3
Barrido	33.7	63	3.3
Barrido	34.2	63	3.2
Barrido	33.6	64	2.20
Barrido	33.1	64	3.0
Barrido	33.3	64	3.0
Barrido	33.4	64	2.9
Barrido	32.6	64	3.1
Barrido	33.4	63	3.2
Barrido	34.5	63	3.0
Barrido	35.1	62	3.0
Barrido	34.9	62	3.2
Barrido	33.6	64	2.9
Barrido	33.6	63	3.0
Barrido	33.4	63	3.2
Barrido	33.3	63	3.3
Barrido	33.0	64	3.2
Barrido	33.1	64	3.2
Barrido	33.5	63	3.1
Barrido	33.1	64	3.2
Barrido	33.7	63	3.1
Barrido	33.3	64	2.8
Barrido	33.3	64	2.7
Unión entre láminas	32.3	64	3.3
Unión entre láminas	33.3	64	2.9
Unión entre láminas	33.1	63	3.5
Unión entre láminas	33.3	63	3.5

Descripción: Dos colgantes y tres cilindros n. SNI cass 33, constituidos de láminas decoradas mediante repujado y representantes la imagen de una cara. Los cilindros (carretes) están formados de una lámina repujada que presenta un motivo decorativo de líneas paralelas, que imitan hilos envuelto alrededor del cilindro. Dos hilos de sección circular rematan el carrete.



Figura B.6: Colgantes, n. SNI cass 33, siglo VII a.C., Vetulonia.

Tabla B.6: Colgantes n. SNI cass 33. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 3 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Lámina añadida	18.8	79.3	1.90
Lámina añadida	18.1	80.1	1.81
Lámina añadida	17.8	80.7	1.52
Lámina pendiente	20.7	76.5	2.7
Unión lámina añadida+pend.	20.5	75.3	4.2
Unión lámina añadida+pend.	20.0	75.8	4.2
Unión lámina añadida+pend.	20.4	75.7	3.91
Pendiente	21.0	78.1	0.92
Pendiente	21.1	77.9	0.98
Lámina pendiente	20.5	78.6	0.88
Lámina pendiente	21.6	77.5	0.91
Lámina pendiente	21.2	77.9	0.85
Lámina carrete	19.7	77.2	3.1
Continúa en la siguiente página			

B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF

Tabla B.6 – (Continuación)

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Lámina carrete	19.7	76.6	3.6
Hilo externo carrete	20.7	78.4	0.92
Hilo externo carrete	20.6	78.5	0.91
Lámina carrete	18.4	79.4	2.14
Lámina carrete	19.9	77.6	2.4
Lámina carrete	19.0	79.3	1.70
Lámina carrete	18.4	79.4	2.17
Lámina pegada al carrete	21.3	77.7	0.98
Lámina pegada al carrete	21.4	77.7	0.92
Unión lámina+hilo	20.0	77.4	2.6
Unión lámina+hilo	20.1	77.8	2.16

Descripción: Seis colgantes con escarabeos, n. 85585, compuestos por una piedra central de forma semi-oval, cuya cara cóncava presenta una incisión con perfil del escarabeo, y la cara plana tiene incisiones con jeroglíficos egipcios. El escarabeo está engarzado en dos láminas de oro, una interior que lo envuelve, y otra exterior que sirve de charnela; ésta por el anverso tienen forma hemiesférica rematada en forma de punta, hueca para permitir el giro del escarabeo. Ambas charnelas están conectadas mediante un hilo grueso de sección circular; este hilo conecta el escarabeo a un elemento de suspensión en forma de carrete.



Figura B.7: Colgante con forma de escarabeo, n. 85585, siglo VII a.C., Bisenzio.

Tabla B.7: Escarabeos n.85585. Las concentraciones se expresan en %, en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 3 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Gancho	19.0	79.1	1.87
Gancho	18.8	79.3	1.84
Pegote	17.7	70.3	12.0
Pegote	17.7	69.9	12.4
Pegote	17.5	77.2	5.3
Pegote	17.4	77.3	5.3
Pegote	17.2	77.0	5.9
Unión carrete+gancio	15.0	78.7	6.2
Unión carrete+gancio	14.9	78.8	6.3
Hilo del carrete	18.9	78.9	2.2
Hilo del carrete	19.2	78.8	1.9
Hilo del carrete	18.9	78.9	2.13
Unión filo+filo	13.6	83.2	3.2
Unión filo+filo	12.1	85.1	2.8
Unión filo+filo	14.0	83.2	2.8
Unión filo+filo	16.7	80.5	2.7
Hilo del carrete	19.0	78.9	2.17
Unión carrete+filo externo	19.8	76.4	3.8
Hilo externo	18.8	79.3	1.86
Hilo externo	19.0	78.7	2.3
Suporte piedra	18.5	79.6	1.90
Suporte piedra	18.3	79.5	2.23
Lámina escarabeo	19.5	78.5	1.98
Lámina escarabeo	18.9	79.2	1.83
Lámina escarabeo	18.2	80.1	1.65
Unión soporte+lámina	16.1	80.5	3.4
Lámina escarabeo	18.4	79.4	2.16
Lámina escarabeo	17.9	80.2	1.89
Lámina escarabeo	19.0	78.9	2.11

B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF

Descripción: Dos colgantes en formas de esferas n.116600 y 116601, están compuesto por dos partes: una parte de forma esférica que termina en una lámina cilíndrica con dos agujeros circulares opuestos. La parte superior del colgante es compuesta por un tapón cilíndrico que presenta también dos agujeros circulares opuestos, la cara superior del cilindro esta soldada a una asa cilíndrica en forma de carrete. Hilos de sección redonda fabricado a partir de una lámina cubren las zonas de soldaduras.



Figura B.8: Colgante, n. 116600, siglo VII a.C., Populonia.

Tabla B.8: Colgante n. 116600. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 4 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Lámina	13.5	85	1.10
Hilo	13.4	86	1.01
Tapadera	13.8	85	0.92
Tapadera	12.0	85	3.4
Tapadera	13.5	85	1.06
Hilo	13.0	86	1.22
Unión lámina+hilo	13.3	85	1.31
Unión lámina+hilo	13.5	85	1.24
Unión lámina+hilo	13.5	85	1.16
Unión lámina+hilo	13.4	85	1.55

Continúa en la siguiente página

Tabla B.8 – (Continuación)

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Unión lámina+hilo	13.4	85	1.80
Tapadera	13.3	86	0.98
Tapadera	13.1	86	1.02
Unión tapadera+carrete	12.8	86	0.92
Unión tapadera+carrete	12.9	86	1.08
Unión tapadera+carrete	13.1	86	1.07
Unión tapadera+carrete	13.5	85	1.72
Carrete	13.1	86	1.00
Lámina	13.1	85	2.02
Hilo	13.1	86	1.00
Unión hilo+carrete	13.4	85	1.16
Unión hilo+carrete	13.4	85	1.18
Hilo	13.2	86	1.10
Unión hilo+esfera	13.4	85	1.66
Unión hilo+esfera	13.1	84	2.5
Tapadera	13.5	86	0.99
Carrete, en un hilo	12.5	87	0.93
Carrete, en un hilo	13.5	85	1.12
Carrete, en un hilo	13.5	85	1.12
Unión carrete+hilo	13.3	86	1.16
Unión carrete+hilo	13.7	85	1.18
Unión carrete+hilo	13.5	85	1.22
Hilo externo carrete	13.4	86	1.00
Hilo externo carrete	13.3	86	1.01
Esfera	13.2	86	0.96
Esfera	12.8	86	0.96

B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF

Descripción: Pendiente de tubo, n. 15762, formado por una lámina tubular curvada en forma de aro hueco, repujada en la parte externa, con un extremo liso donde se engancha al lóbulo y el otro extremo termina en una esfera ligeramente aplastada entre dos láminas decoradas con estrías.



Figura B.9: Pendiente de tubo, n. 15762, siglo V a.C., Volterra.

Tabla B.9: Pendiente n.15762. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 3 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Lámina	15.6	82.7	1.62
Lámina	15.3	83.0	1.66
Lámina decorada	15.7	82.1	2.25
Lámina decorada	16.3	81.9	1.82
Lámina decorada	16.0	82.3	1.70
Lámina decorada	16.0	82.3	1.73
Borde lámina	15.9	82.2	1.94
Borde lámina	15.8	82.5	1.81
Unión lámina+pendiente	16.6	81.0	2.4
Unión lámina+pendiente	16.1	81.6	2.3
Hilo godronato	16.6	81.2	2.21
Hilo godronato	15.0	83.1	1.97
Lámina esfera	15.9	82.2	2.01

Continúa en la siguiente página

Tabla B.9 – (Continuación)

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Lámina esfera	15.7	81.7	2.6
Lámina esfera	15.9	81.5	2.7
Lámina esfera	15.9	82.0	2.16
Unión lámina+esfera	15.4	81.7	2.9
Unión lámina+esfera	15.0	81.9	3.0
Unión lámina+esfera	16.2	81.2	2.7
Unión lámina+esfera	15.9	81.8	2.3
Unión lámina+pendiente	15.9	81.9	2.26
Unión lámina+pendiente	16.4	81.3	2.3
Unión lámina+pendiente	16.1	81.8	2.15
Unión lámina+pendiente	16.0	81.5	2.5
Lámina pendiente	16.2	81.5	2.3
Lámina pendiente	16.1	81.9	2.07
Lámina pendiente	16.0	82.1	1.95
Unión lámina+pendiente	16.2	81.4	2.4
Unión lámina+pendiente	15.9	81.6	2.5

Grupo 3: Objetos con filigrana

Descripción: Fíbula a sanguijuela con decoración de león en el pie, n. 12496. El arco de la fíbula está formado por dos láminas soldadas entre sí, ambas decoradas por dos rosetas con 11 pétalos. Una decoración de filigrana cubre la zona de unión de las dos láminas del arco de la fíbula, mientras que las uniones de los dos extremos del arco están rematadas con un hilo de sección circular. La parte superior de la lámina del pie está decorada con dos rosetas iguales a las que están presente en el arco. Hilos de filigrana dividen transversalmente la lámina en cuatro partes, la última presenta una figura de bulto redondo de león alado obtenida mediante repujado de dos láminas soldadas entre sí.

B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF



Figura B.10: Fíbula de sanguijuela, n. 12496. siglo VI a.C., Tarquinia.

Tabla B.10: Fíbula n.12496. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 5 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Filigrana	3.14	93	3.8
Hilo	3.17	95	2.14
Hilo	3.30	94	2.4
Unión lámina león	3.49	94	2.9
Entre hilo y filigrana	3.22	94	2.8
Entre filigrana y lámina	3.29	93	3.5
Entre filigrana y lámina	3.21	93	3.5
Filigrana	3.20	94	2.5
Filigrana	3.15	95	2.13
Lámina	3.06	95	2.05
Unión filigrana	2.89	93	4.2
Filigrana	3.06	94	3.3
Aguja	3.35	94	2.4
Filigrana	3.03	95	2.4
Filigrana	3.38	94	2.19
Unión filigrana+lámina	2.99	94	3.5
Unión filigrana+lámina	3.02	93	3.5
Lámina	3.16	95	2.3
Lámina	3.38	94	2.14
Lámina	3.34	95	2.06
Lámina	3.30	95	2.00
Lámina sanguijuela	3.07	95	1.81
Lámina león	2.88	95	2.08
Continúa en la siguiente página			

Tabla B.10 – (Continuación)

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Lámina león	2.85	95	2.6
Unión lámina león	3.46	93	3.1
Unión lámina león	2.97	94	3.1
Filigrana	2.94	94	3.0
Unión hilo+filigrana	2.65	94	3.4
Hilo	2.99	94	2.94
Unión hilo+filigrana	3.12	94	3.2
Filigrana	2.73	95	2.4

Descripción: **Pendiente con león n.15711**, presenta un aro compuesto por tres hilos de sección circular decrecientes enrollados en espiral que terminan por un lado en una esfera aplastada y por el otro lado en una cabeza de león con la boca abierta y una crin majestosa cuya parte terminal es rematada con una sucesión de hilos lisos y enrollados.



Figura B.11: Pendiente con león, n. 15711, siglo IV a.C., Volterra.

Tabla B.11: Pendiente n.15711. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 4 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Hilo (aro del pendiente)	8.8	89	2.23

Continúa en la siguiente página

B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF

Tabla B.11 – (Continuación)

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Hilo (aro del pendiente)	9.2	88	2.7
Hilo (aro del pendiente)	11.1	87	1.92
Filigrana	13.1	84.3	2.6
Filigrana	13.4	84.1	2.5
Unión filigrana	12.5	83.5	4.0
Unión filigrana	12.5	83.0	4.4
Unión filigrana	12.9	83.6	3.5
Unión filigrana	13.6	83.0	3.4
Lámina	13.5	83.7	2.7
Filigrana	13.4	84.5	2.02
Hilo	11.6	85.2	3.3
Lámina (resto de soldadura)	11.8	84.8	3.4
Hilo (aro del pendiente)	9.1	89	2.15
Filigrana	12.9	83.9	3.2
Lámina (resto de soldadura)	13.4	82.8	3.8
Unión filigrana+lámina	13.1	83.0	3.9
Cabeza león	13.2	84.2	2.6
Esfera	12.8	85.0	2.17
Esfera	13.6	84.2	2.13
Unión esfera+pendiente	12.8	84.8	2.4
Unión esfera+pendiente	13.2	83.9	2.9
Unión esfera+pendiente	13.9	83.4	2.8
Esfera	13.6	84.3	2.14
Hilo (aro del pendiente)	9.3	89	1.93
Hilo (aro del pendiente)	8.6	90	1.63
Unión entre hilos (aro)	12.9	85.2	1.92
Unión entre hilos (aro)	10.9	87	2.14
Unión filigranas	12.6	83.3	4.0

Grupo 4: Objetos con granulado

Descripción: Fíbula de sanguijuela, n. 75517, presenta un arco decorado con la técnica del *pulviscolo* formando figuras antropomorfas y zoomorfas. Las dos extremidades del arco terminan en dos láminas con forma esférica también decoradas con *pulviscolo* y que sirven para conectarse al agujero y para unir el arco al pie de la fíbula (solo parcialmente conservado). Lo que se ha conservado del pie de la fíbula es un pequeño recorte de lámina decorada también mediante la técnica del *pulviscolo*.



Figura B.12: Fíbula a sanguijuela, n. 75517, siglo VII a.C., Vetulonia.

Tabla B.12: Fíbula n.75517. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 3 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Lámina	28.7	68.2	3.1
Zona donde falta gránulo	27.0	69.0	4.0
Unión entre gránulos	30.2	66.2	3.6
Lámina	27.8	69.8	2.4
Zona donde falta gránulo	27.3	69.0	3.8
Lámina	28.8	68.0	3.2
Gránulo	27.1	70.2	2.7
Gránulo	28.2	69.4	2.4
Lámina	28.4	68.5	3.1
Gránulo	28.5	69.3	2.22
Lámina	28.4	68.8	2.8
Unión gránulo+lámina	29.1	67.3	3.6
Unión gránulo+lámina	29.1	67.1	3.8

Continúa en la siguiente página

B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF

Tabla B.12 – (Continuación)

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Gránulo	26.3	71.9	1.72
Gránulo	28.4	68.9	2.7
Gránulo	28.1	69.3	2.5
Gránulo	25.8	71.1	3.1
Unión entre gránulos	28.2	67.8	4.0
Unión gránulo+lámina	28.0	67.8	4.2
Unión gránulo+lámina	28.0	67.8	4.2
Lámina sanguijuela	28.9	68.6	2.5
Lámina sanguijuela	28.9	68.9	2.2
Lámina sanguijuela	28.3	69.2	2.5
Anilla final	28.4	68.5	3.1
Anilla final	29.4	68.2	2.4
Gránulo	22.7	76.2	1.14
Gránulo	28.7	69.3	1.93
Gránulo	28.1	70.0	1.90
Anilla final, lado spillone	26.7	70.7	2.6
Anilla final, lado spillone	28.4	67.5	4.1
Unión aguja sanguijuela	27.3	69.0	3.7
Unión aguja sanguijuela	26.1	68.1	5.7
Aguja	25.4	73.2	1.42
Aguja	26.3	72.2	1.55
Aguja	27.0	71.2	1.87
Lámina anilla	30.1	66.4	3.5
Lámina anilla	29.7	65.9	4.4
Unión entre láminas	25.0	69.7	5.4

Descripción: Fíbula con león, n. 85037, Reproducción moderna de las fibulas con granulado del s. VI a.C.. Esta joya tiene dos partes, un pie y un arco en forma de león con la boca abierta y con la crin decorada con granulado. El pie se conecta al arco gracias a la pata delantera del animal, que presenta en el reverso una decoración de granulado con figuras zoomorfas; la cola y las patas traseras están soldadas a la aguja de suspensión.



Figura B.13: Fíbula a sanguijuela, n. 85037, falsa.

Tabla B.13: Fíbula n.85037. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 25 % para Ag y 15 % Cu, para las zonas de soldadura: 3 % para Au, 4 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Lámina	0.25	99.5	0.24
Lámina	0.22	99.6	0.22
Lámina	0.41	99.3	0.30
Unión lámina+aguja	30.2	45.6	24.2
Unión lámina+aguja	16.9	70.2	12.9
Unión lámina+aguja	21.1	65.6	13.3
Aguja	3.6	95.9	0.44
Aguja	3.4	93.4	3.2
Lámina	0.31	99.4	0.26
Gránulo	2.9	95.2	2.02
Zona donde falta gránulo	26.8	68.2	4.9
Aguja	0.35	99.5	0.27
Aguja	0.21	99.6	0.24
Gránulo	13.2	84.9	1.85
Gránulo	15.1	82.9	2.12
Unión aguja+pata	5.6	87.3	7.2
Unión aguja+pata	12.3	77.2	10.5
Unión aguja+pata	7.2	84.3	8.5
Lámina pata	0.47	99.3	0.38
Lámina bajo vientre	0.36	99.5	0.22

Grupo 5: Objetos con filigrana y granulado

Descripción: Fíbula a sanguijuela con granulación, n.73596, tiene un arco decorado mediante filigranas y granulado que forman motivos geométricos de triángulos y esferas. Las dos extremidades del arco son decoradas con hilos mazzos de sección circular que por un

B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF

lado termina en aguja y por el otro lado se une al pie de la fíbula que está constituido por una lámina sencilla sin decoración de sección cóncava.



Figura B.14: Fíbula a sanguijuela, n. 73596, siglo VII a.C., Vetulonia.

Tabla B.14: Fíbula n.73596. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 3 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Aguja	27.8	69.2	2.9
Aguja	27.6	69.4	2.9
Aguja	27.5	69.9	2.6
Unión hilos	24.3	70.5	5.2
Unión hilos	24.7	70.0	5.2
Unión hilos	22.7	70.7	6.6
Hilo	27.8	69.5	2.7
Unión hilos	23.9	72.3	3.8
Unión hilos	25.0	71.3	3.6
Gránulo	22.0	73.4	4.5
Gránulo	22.5	72.6	4.9
Gránulo	23.4	72.2	4.4
Gránulo	22.8	72.9	4.3
Unión gránulo+lámina	25.6	68.3	6.1
Unión gránulo+lámina	25.4	67.9	6.7
Lámina sanguijuela	25.8	69.9	4.2
Filigrana	22.6	72.9	4.5
Esfera	25.0	70.3	4.7
Continúa en la siguiente página			

Tabla B.14 – (Continuación)

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Gránulo	22.4	72.5	5.1
Filigrana	28.4	67.0	4.6
Unión filigrana+filigrana	33.2	63.2	3.6
Unión filigrana+hilo	24.6	69.3	6.1
Pie	28.2	69.3	2.5
Pie	27.5	69.3	3.2
Unión pie+sanguijuela	26.4	68.6	5.0
Unión pie+sanguijuela	25.8	68.6	5.6
Hilo	28.0	68.6	3.4
Lámina	26.1	70.2	3.7
Gránulo	23.2	73.4	3.5
Aguja	27.6	69.6	2.8

Descripción: Pendiente *a bauletto*, n. 15750, presenta un patrón decorativo muy complejo: un cuerpo constituido por una lámina de base rectangular curvada en forma de U, cuyos lados están doblados hacia el interior para formar una caja abierta, ésta aloja hileras de cúpulas de gránulos y filigranas que están coronadas con una esfera, que se alternan con hileras de copas con una esfera en su interior y rematadas en los bordes con un hilo de filigrana. La parte posterior se encuentra decorada con filigranas representando motivos geométricos. La parte superior del pendiente está constituida por una lámina, con forma de corona de cinco puntas, decoradas con filigrana y granulado y escoltada lateralmente por una semiesfera con filigrana y granulado y coronada por dos esferas de tamaño decreciente. El lateral izquierdo (o exterior) está compuesto por cuatro brazos que parten de una lámina superpuesta a la lámina de base y que se unen en el centro, también decorados con filigrana y granulado. Finalmente dos cilindros unidos a la lámina de base en el reverso del pendiente constituían el cierre del pendiente; uno de los dos cilindros presenta una marca que se corresponde con el cierre del pendiente, antiguamente constituido por un hilo de sección redonda.

B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF



Figura B.15: Pendiente *a bauletto*, n. 15750, siglo VI a.C., Volterra.

Tabla B.15: Pendiente n.15750. Las concentraciones se expresan en % en peso y la incertidumbre estimada es de un 3 % para Au, 3 % para Ag y 11 % Cu

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Lámina	16.0	81	3.3
Lámina	16.0	81	3.2
Lámina	16.0	80	3.6
Lámina	15.8	81	3.3
Lámina	16.2	81	3.3
Filigrana	16.7	80	3.3
Filigrana	16.4	80	3.4
Unión filigrana+lámina	16.4	79	4.6
Filigrana	16.4	80	3.5
Filigrana	16.3	80	3.6
Filigrana	17.1	79	3.6
Unión filigrana +filigrana	15.2	79	5.9
Gránulo	16.1	82	2.18
Gránulo	16.2	81	2.5
Gránulo	16.4	81	2.6
Filigrana	17.0	80	3.2
Filigrana	16.5	80	3.7
Filigrana	16.4	81	3.0
Gránulo	16.4	81	2.29
Gránulo	16.3	81	2.27

Continúa en la siguiente página

Tabla B.15 – (Continuación)

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Unión filigrana+lámina	15.4	80	4.7
Unión filigrana+lámina	15.3	80	4.6
Unión gránulos	13.3	83	3.8
Unión gránulos	12.5	84	3.8
Unión gránulos	16.3	80	4.1
Unión gránulo+filigrana	15.9	80	4.2
Unión gránulo+filigrana	15.9	80	4.3
Unión gránulo+filigrana	15.0	80	5.5
Unión filigrana+lámina	15.9	80	4.4
Unión gránulos	15.1	80	5.3
Esfera	16.8	81	2.24
Unión entre esfera	15.6	80	4.3
Unión entre esfera	16.1	80	4.24
Unión entre esfera	15.7	80	4.3
Esfera grande	17.1	81	2.3
Filigrana esfera	13.9	82	4.3
Filigrana esfera	14.5	81	4.6
Filigrana esfera	14.7	81	4.1
Filigrana esfera	14.0	82	4.1
Filigrana esfera	14.0	82	4.3
Filigrana capsula	16.8	81	2.5
Gránulo capsula	16.4	82	1.98
Gránulo capsula	16.5	82	2.01
Gránulo capsula	16.7	81	1.97
Gránulo capsula	16.6	81	2.21
Gránulo capsula	16.0	82	2.3
Lámina estructural	12.2	86	2.06
Lámina estructural	12.4	85	2.3
Lámina estructural	12.6	85	2.3
Lámina estructural	11.9	86	2.4
Lámina estructural	12.9	85	2.15
Lámina capsula	12.1	86	2.10
Lámina capsula	12.6	85	2.3
Lámina capsula	13.7	84	2.5
Filigrana capsula	12.3	85	2.5

Continúa en la siguiente página

B. Descripción y resultados de las joyas etruscas analizadas mediante micro-XRF

Tabla B.15 – (Continuación)

Zona de análisis	Ag (wt. %)	Au (wt. %)	Cu (wt. %)
Filigrana capsula	12.5	85	2.5
Filigrana capsula	12.7	85	2.5
Lámina estructural	13.0	85	2.4
Lámina estructural	12.3	85	2.6
Gancho	13.2	85	1.89
Gancho	12.3	86	2.05
Lámina estructural trasera	12.3	85	2.6
Filigrana	12.9	85	2.29
Unión lámina+filigrana	12.1	85	2.4
Filigrana	12.5	85	2.8
Unión filigranas	11.4	85	3.5
Unión filigrana+esfera	13.6	82	4.7
Unión filigrana+lámina	13.0	83	3.6
Unión filigrana+lámina	13.7	83	3.4
Filigrana	12.3	85	2.5
Filigrana	11.4	86	2.19
Filigrana	12.8	85	2.6
Filigrana	11.9	85	2.7
Gránulo	13.3	84	2.4
Gránulo	13.1	85	1.9
Gránulo	13.2	85	2.19
Gránulo	13.1	85	2.3
Unión filigranas	12.6	83	4.8

Bibliografía

- [1] T.A. Cahill, B. Kusko, R.N. Schwab. Analyses of inks and papers in historical documents through external beam PIXE techniques. *Nucl. Instr. Meth. B*, 181:205–208, 1981.
- [2] G. Demortier, T. Hackens. Milliprobe and microprobe analysis of gold items of ancient jewelry. *Nucl. Instr. Meth. B*, 197:223 – 236, 1982.
- [3] S.J. Fleming, C.P. Swann. Color additives and trace elements in ancient glasses: Specialized studies using PIXE spectrometry. *Nucl. Instr. Meth. B*, 22:411 – 418, 1987.
- [4] W.C. Roentgen. On a new kind of rays. *Journal of the Franklin Institute*, 141:183 – 191, 1896.
- [5] W.D. Coolidge. Summary of physical investigation work in progress on (X-ray) tubes and accessories. *Journal of the Franklin Institute*, 181:425–437, 1916.
- [6] W. Duane, F. L. Hunt. On X-Ray Wave-Lengths. *Phys. Rev.*, 6:166–172, 1915.
- [7] J. Injuk, R. Van Grieken. X-ray Fluorescence, in *Non-destructive elemental analysis*. Blackwell Science Ltd., 2001.
- [8] B. Beckhoff, B. Kanngieser, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*. Springer, 2006.

BIBLIOGRAFÍA

- [9] R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz. *Handbook of X-Ray Spectrometry*, MerceL Dekker, Inc. 2002.
- [10]
- [11] K.H.A. Janssens, F.C.V. Adams, A. Rindby. *Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis*. John Wiley and Sons Ltd., 2000.
- [12] K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken. *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*. John Wiley and Sons, Ltd., 2005.
- [13] L.A. Turner, P.K. Ausburn. Magnet for use in a drift tube of an X-ray tube, 1992. EP Patent App. EP19,910,202,142.
- [14] U.W. Arndt, J.V.P. Long, P. Duncumb. X-ray generator, 2001. US Patent 6,282,263.
- [15] N. Gao, K. Janssens. Polycapillary X-Ray Optics *in X-Ray Spectrometry*. John Wiley and Sons Ltd., 2004.
- [16] Y. Yiming, D. Xunliang. An investigation of X-ray Fluorescence analysis with an X-ray focusing system (X-ray lens). *Nucl. Inst. and Meth.B*, 82(1):121 – 124, 1993.
- [17] N. Gao, I. Ponomarev, Q. F. Xiao, W. M. Gibson, D. A. Carpenter. Monolithic polycapillary focussing optics and their application in microbeam X-ray Fluorescence. *Appl. Phys. Lett.*, 69:1529 – 1531, 1996.
- [18] C. A. MacDonald. Application and Measurements of Polycapillary X-Ray Optics. *Journal of X-Ray and Technology*, 6:32–47, 1996.
- [19] C. A. MacDonald. Focusing polycapillary optics and their applications. *X-Ray Optics and Instrumentation*, (Article ID 867049):1–17, 2010.
- [20] I. Y. Ponomarev N. Gao. Polycapillary X-ray optics: manufacturing status, characterization and the future of the technology. *X-Ray Spectrom.*, 32:186–194, 2003.

- [21] P.J. Schields, D.M. Gibson, W.M. Gibson, N. Gao, H. Hueng, I.Y. Ponomarev. Overview of polycapillary X ray optics. *Powder Diffraction*, 17:70–80, 2002.
- [22] J. P. Philip, C. W. Peter, W. T. Olwen. Investigation of a correction procedure for surface irregularity effects based on scatter peak intensities in the field analysis of geological and archaeological rock samples by portable X-ray Fluorescence Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12:769–776, 1997.
- [23] International Atomic Energy Agency. WinQXAS - Quantitative X-Ray Analysis System for MS Windows operating system;. version 1.40, copyright 2002.
- [24] J. Garcia Lopez, F.J Ager, M. Barbadillo Rank, F.J Madrigal, M.A Ontalba, M.A Respaldiza, M.D Ynsa. CNA: The first accelerator-based IBA facility in Spain. *Nucl. Instr. Meth. B*, 161-163:1137–1142, 2000.
- [25] K. Janssens, R. Van Grieken. Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials, in *Comprehensive Analytical Chemistry*. volume VLII. Elsevier B.V., 2004.
- [26] M. Alfeld, J. V. Pedroso, M. Van Eikema Hommes, G. Van der Snickt, G. Tauber, J. Blaas, M. Haschke, K. Erler, J. Dik, and K. Janssens. A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings. *J. Anal. At. Spectrom.*, 28:760–767, 2013.
- [27] J. Gormley, T. Jach, E. Steel, Q.F. Xiao. Polycapillary X-ray optic, spectral gain and transmission. *X-Ray Spectrom.*, 28:115–120, 1999.
- [28] K. Nakano, A. Matsuda, Y. Nodera, K. Tsuji. Improvement of spatial resolution of micro-XRF by using a thin metal filter. *X-Ray Spectrom.*, 37:642–645, 2008.
- [29] C. Polese, S.B. Dabagov, A. Esposito, D. Hampai, A. Gorghinian, A. Liedl, M. Ferretti. Experimental study for the feasibility of using

BIBLIOGRAFÍA

- hard x-rays for micro-XRF analysis of multilayered metals. *AIP Advances*, 4, 2014.
- [30] G. Vittiglio, K. Janssens, B. Vekemans, F. Adams, A. Oost. A compact small-beam XRF instrument for in-situ analysis of objects of historical and/or artistic value. *Spectrochim. Acta Part B*, 54:1697–1710, 1999.
- [31] J. Bostock, H. T. Riley. *Pliny the Elder, The Natural History*, volume XXXIII. 1855.
- [32] E.R. Caley. The Leyden Papyrus X: An English Translation with brief notes. *Journal of Chemical Education*, III:1149–1166, 1926.
- [33] V. Biringuccio. *De la pirotechnia*, volume X. 1559.
- [34] B. Cellini. *Due trattati: Uno intorno alle principali arti della Oreficeria: l'altro in materia dell'arte della scultura, dove si veggono infiniti segreti nel lavorar le figure di marmo, e nel gettarle in bronzo.*, volume I. 1568.
- [35] G. Demortier. Ion beam studies of archaeological gold jewellery items. *Nucl. Instr. Meth. B*, 113:347–353, 1996.
- [36] M.F. Guerra, T. Calligaro, M. Radtke, I. Reiche, H. Riesemeier. Fingerprinting ancient gold by measuring Pt with spatially resolved high energy SyXRF. *Nucl. Instr. Meth. B*, 240:505–511, 2005.
- [37] M.A. Ontalba Salamanca, G. Demortier, F. Fernandez Gomez, P. Coquay, J.L. Ruvalcaba-Sil, M.A. Respaldiza. PIXE and SEM studies of Tartesic gold artefacts. *Nucl. Instr. Meth. B*, 136-138:851–857, 1998.
- [38] I. Ortega-Feliu, B. Gómez-Tubío, M.A. Ontalba-Salamanca, M.A. Respaldiza, M.L. de la Bandera, G. Ovejero-Zappino. Gold and electrum jewellery in the strategic area of Guadalquivir in Phoenician period. *Nucl. Instr. Meth. B*, 260:329–335, 2007.
- [39] M.A. Ontalba Salamanca, B. Gómez Tubío, M.L. de la Bandera, M.A. Respaldiza. PIXE-PIGE analysis of a Visigothic gold cross. *Nucl. Instr. Meth. B*, 226:199–207, 2004.

- [40] M.A. Ontalba Salamanca, F.J. Ager, M.D. Ynsa, B. Gómez-Tubío, M.A. Respaldiza, J. García-López, F. Fernández-Gómez, M.L. de la Bandera, G.W. Grime. External microbeam set-up at the CNA (Sevilla) and its application to the study of Tartesian jewellery. *Nucl. Instr. Meth. B*, 181:664–669, 2001.
- [41] T. Pantazis, A.G. Karydas, Chr. Doumas, A. Vlachopoulos, P. Nomikos, M. Dinsmore. X-ray Fluorescence Analysis of a Gold Ibex and other Artifacts from Akrotiri in *Metron: measuring the Aegean Bronze age; proceeding of the 9th International Aegean Conference*. volume 24. 2003.
- [42] A. Thouvenin. Le soudure dans la construction des œuvres d'orfèvrerie antique et ancienne. *Revue Archeologique de l'Est et du Centre-Est*, 24:11–68, 1973.
- [43] A. Cottrell. *An introduction to Metallurgy*. E. Arnold, 1975.
- [44] M. Grimwade. Guida alla comprensione dei diagrammi di stato delle leghe: loro uso nella produzione di gioielleria. Parte 2. *Metallurgia e fabbricazione 2*, 30:8–15, 2000.
- [45] D. Ferro, E. Formigli, A. Pacini, D. Tossini. *La saldatura nell'oreficeria antica*. Centro Nazionale delle Ricerche (CNR), 2008.
- [46] David A. Scott. *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. The Getty Conservation Institute, 1991.
- [47] C. Cretu, E. van der Lingen. Coloured gold alloys. *Gold Bulletin*, 32:115–126, 1999.
- [48] D. A. Scott. *Gold and Platinum metallurgy of ancient Colombia and Ecuador*, volume II. 2012.
- [49] G. Demortier. Ion beam analysis of gold jewelry. *Nucl. Instr. Meth. B*, B64:481–487, 1992.
- [50] S. Scrivano, B. Gómez-Tubío, I. Ortega-Feliu, F. J. Ager, A. I. Moreno-Suárez, M. A. Respaldiza, M. L. de la Bandera, A.

BIBLIOGRAFÍA

- Marmolejo. Identification of soldering and welding processes in ancient gold jewelry. *X-Ray Spectrom.*, 42:251–255, 2013.
- [51] C. Raub. Reaction soldering with Copper on an Early Medieval Disc Brooch from Germany. *Gold Bulletin*, 29:27–30, 1996.
- [52] M.F. Guerra, M. Radtke, I. Reiche, H. Riesemeier, E. Strub. Analysis of trace elements in gold alloys by SRXRF at high energy at the BAMline. *Nucl. Instr. Meth. B*, 266:2334–2338, 2008.
- [53] M.F. Guerra, I. Tissot. The role of nuclear microprobes in the study of technology, provenance and corrosion of cultural heritage: The case of gold and silver items. *Nucl. Instr. Meth. B*, 306:227–231, 2013.
- [54] A. Pacini. *Studio ed Esperimenti su preziosi policromi antichi*. 2004.
- [55] G. Demortier, B. van Oystaeyen, A. Boullar. PIXE in experimental archaeometry. *Nucl. Instr. Meth. B*, B3:399–403, 1984.
- [56] G. Nestler, E. Formigli. *Granulazione Etrusca. Un'Antica arte orafa*. Nuova Immagine, 1994.
- [57] A. Rastrelli, M. Miccio, L. Troalen, M. Martín-Torres, M.F. Guerra, S. Siano, A. Sumbrera, M. L. Vitobello. Modern and ancient gold jewellery attributed to the Etruscans: a science-based study. *ArcheoSciences, revue d'archeometrie*, 33:357–364, 2009.
- [58] M.F. Guerra, Etruscan gold jewellery: genuine, restored or pastiche ? in *Acta VII Congreso Ibérico de Archeometría*. 2008.
- [59] S. Mathot, G. Demortier. Diffusion bonding from antiquity to present times. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 226:222 – 230, 2004.
- [60] P. Parrini, E. Formigli, E. Mello. Analysis of Orientalizing Jewelry from Marsigliana d'Albegna. *American Journal of Archaeology*, 86:118–121, 1982.
- [61] I. Baldini Lippolis, M. T. Guaitoli. Oreficeria antica e medievale. Tecniche, produzione, società. *Ornamenta*, 1:71–78, 2009.

- [62] J. Wolters. The ancient craft of Granulation. *Gold Bulletin*, 14:119–129, 1981.
- [63] P.M. Roberts. Gold brazing in antiquity. *Gold Bulletin*, 6:112–119, 1973.
- [64] M.A Respaldiza, F.J Ager, A. Carmona, J. Ferrer, M. Garcia-Leon, J. Garcia Lopez, I. Garcia-Orellana, B. Gomez-Tubio, Y. Morilla, M.A Ontalba, I. Ortega-Feliu. Accelerator-based research activities at Centro Nacional de Aceleradores, Seville (Spain). *Nucl. Instr. Meth. B*, 266:2105–2109, 2008.
- [65] J.L. Campbell, T. L. Hopman, J. A. Maxwell, Z. Nejedly. The Guelph PIXE software package III: Alternative proton database. *Nucl. Instr. Meth. B*, 170:193–204, 2000.
- [66] P.R. Subramanian, J.H. Perepezko. The Ag-Cu (Silver-Copper) System. *Journal of Phase Equilibria*, 14:62–75, 1993.
- [67] G. Demortier. Larn experience in nondestructive analysis of gold artifacts. *Nucl. Instr. Meth. B*, 14:152–155, 1986.
- [68] R. Echt, W.R. Thiele. Sintering, Welding, Brazing and soldering as bonding techbiques in etruscan and celtic goldsmithing, in *Prehistoric Gold in Europe. Mines, Metallurgy and Manufacture*. Proceeding of the NATO Advanced Research Workshop, Kluwer Academic Publishers Ed., 1993.
- [69] G. Demortier, J.L. Rubalcaba-Sil. Differential PIXE analysis of Mesoamerican jewelry items. *Nucl. Instr. Meth. B*, 118:352–358, 1996.
- [70] I. Ortega-Feliu. *Técnicas IBA aplicadas al estudio del Patrimonio Histórico y Cultural, Tesis Doctoral*. Universidad de Sevilla, 2008.
- [71] J. de Mata Carriazo. *Tartessos y El Carambolo. Investigaciones arqueológicas sobre la protohistoria de la Baja Andalucía*. Ministerio de Educación y Ciencia, 1973.
- [72] A. Caballos Rufino, J.L. Escacena Carrasco. *Tartessos y El Carambolo*. Tabapress, 1992.

BIBLIOGRAFÍA

- [73] A. Perea. Relaciones Tecnológicas y de poder en la producción y consumo de oro durante la transición Bronce Final-Hierro en la fachada Atlántica Peninsular. *Anejo de AEspA*, XXXV:1077–1087, 2005.
- [74] J. Ogden. *Jewellery of The Ancient World*. Rizzoli Ed., 1982.
- [75] A. Perea. *Historia del oro en el Museo Arquelógico Nacional*, volume 3. Ministerio de Educación y Cultura.
- [76] ABC. El tesoro de El Carambolo pertenece al arte indígena y data, posiblemente, del siglo VII antes de Jesucristo. *ABC*, 17198, Ed. Andalucía:23, 10 de Octubre 1958.
- [77] A. Fernández Flores, A. Azogue Rodríguez, El Carambolo, secuencia cronocultural del yacimiento. Síntesis de las intervenciones 2002-2005, en *El Carambolo, 50 años de un tesoro*. Universidad de Sevilla, 2010.
- [78] J.L. Escacena, F. Amore Carredano. Revestidos como dios manda. El Tesoro de El Carambolo como ajuar de consagración. *Spal*, 20:107–141, 2011.
- [79] A. Fernandez Flores, A. Rodriguez Azogue. El Complejo monumental del Carambolo alto, Camas (Sevilla). Un santuario orientalizante en la paleodesembocadura del Guadalquivir. *Trabajos de Prehistoria*, 62:111–138, 2005.
- [80] M. L. de La Bandera, B. Gómez Tubío, M.A. Ontalba Salamanca, M.A. Respaldiza, I. Ortega Feliu. El Tesoro de El Carambolo: Técnica, Simbología y Poder, en *El Carambolo, 50 años de un tesoro*. Universidad de Sevilla, 2010.
- [81] A. Perea. Estudio microscópico y microanalítico de las soldaduras y otros procesos técnicos en la orfebrería prehistórica del sur de la Península. *Trabajos de Prehistoria*, 47:103–160, 1990.
- [82] A. Perea, B. Armbuster. Technological change and interaction between the Atlantic and the Mediterranean: El Carambolo hoard, Seville. *Trabajos de Prehistoria*, 55:121–138, 1998.

- [83] B. Armbuster, A. Perea,. Rotary motion tools technology in Atlantic Final Bronze Age. The Villena gold hoard. *Trabajos de Prehistoria*, 51:69–87, 1994.
- [84] M.L. de la Bandera. Brazaletes Peninsulares Orientalizantes e Ibéricos en Metales Nobles. *Habis*, 15:365–418, 1984.
- [85] K. R. Maxwell-Hyslop. *Western Asiatic Jewellery C.3000-612B.C.* Methuen, 1971.
- [86] G. Demortier F. Fernandez-Gomez, M.A. Ontalba Salamanca, P. Coquay. PIXE in an external microbeam arrangement for the study of finely decorated tartesic gold jewellery items. *Nucl. Instr. Meth. B*, 158:275–280, 1999.
- [87] A. Hauptmann, S. Klein. Bronze Age gold in Southern Georgia. *ArcheoSciences, revue d'archeometrie*, 33:75–82, 2009.
- [88] R.M. Hough, C.R.M. Butt, J. Fischer-Bühner. The crystallography, metallography and composition of gold. *Elements*, 5:297–302, 2009.
- [89] R. F. Tylicote. *A History of Metallurgy*. Maney for The Institute of Materials, (second ed.), 1992.
- [90] L.C. Pérez-García, F.J. Sánchez-Palencia, J. Torres-Ruiz. Tertiary and Quaternary alluvial gold deposits of Northwest Spain and Roman mining (NW of Duero and Bierzo Basins). *Journal of Geochemical Exploration*, 71:225–240, 2000.
- [91] M.F. Guerra, T. Rehren. In-situ examination and analysis of the gold jewellery from Phoenician tomb of Kition (Cyprus). *ArcheoSciences, revue d'archeometrie*, 33:151–158, 2009.
- [92] A. G. Karydas, D. Kotzamani, R. Bernard, J.N. Barrandon, Ch. Zarkadas. A compositional study of a museum jewellery collection (7th-1st BC) by means of a portable XRF spectrometer. *Nucl. Instr. Meth. B*, 226:15–28, 2004.

BIBLIOGRAFÍA

- [93] Ch. J. Raub, The metallurgy of gold and silver in prehistoric times, *in Prehistoric Gold in Europe. Mines, Metallurgy and Manufacture*. Proceeding of the NATO Advanced Research Workshop, Kluwer Academic Publishers Ed., 1993.
- [94] M.A. Hunt Ortiz, M.A. Ontalba-Salamanca, I. Ortega-Feliu, B. Gómez-Tubío, M.A. Respaldiza A. Fernández Flores, A. Rodríguez Azogue. Estudio arqueométrico del registro de carácter metálico y metalúrgico de las campañas 2002-2005 en el yacimiento de El Carambolo (Camas, Sevilla), *en El Carambolo, 50 años de un tesoro*. Universidad de Sevilla, 2010.
- [95] F. J. Sánchez-Palencia Ramos, L.C. Pérez García. Los yacimientos auríferos de la Península Ibérica, *en Oro, Orfebrería antigua en Hispania*. 1999.
- [96] M.L. de la Bandera, B. Gomez Tubio, M.A. Ontalba Salamanca, I. Ortega Feliu, M.A. Respaldiza. Caracterización de orfebrería antigua mediante técnicas nucleares de análisis no destructivos. *Sautuola*, XIII, 2007.
- [97] M.L. de la Bandera, B. Gomez Tubio, M.A. Ontalba Salamanca, M.A. Respaldiza, F. Fernandez Gomez. Estudio preliminar de orfebrería tartésica-turdetana del Valle del Guadalquivir, *Avances en Arqueometría. Ed. Servicio de publicaciones Universidad de Cadiz*, pages 48–55, 2004.
- [98] A. Perea, B. Armbruster, G. Demortier, I. Montero. Atlantic Technology For Mediterranean Gods. The Lebrija Type Gold Candelabra. *Trabajos de Prehistoria*, 60:99–114, 2003.
- [99] A. Oddy. The production of gold wire in antiquity. *Gold Bulletin*, 10:79–87, 1997.
- [100] S.J. Fleming, C.P. Swann. PIXE spectrometry as an archaeometric tool. *Nucl. Instr. Meth. B*, 242:626–631, 1986.
- [101] E. Mello, P. Parrini, E. Formigli. Welding techniques of two bracelets from Vetulonia. *American Journal of Archaeology*, 87:548–551, 1983.

- [102] Ch. Zarkadas, A. G. Karydas. A portable semi-micro-X-Ray Fluorescence spectrometer for archaeometrical studies. *Spectrochim. Acta Part B*, 59:1611–1618, 2004.
- [103] A. Perea, I. Montero, O. Garcia-Vuelta, Project Au and the Au repertoire. A research strategy in gold metallurgy, in *Ancient gold technology: America and Europe*, 139-146,. volume XXXII. Anejo de AEspa, 2004.
- [104] A. Price, G.V. Raynor, D.S. Evans. *Phase Diagrams of Ternary Gold Alloys*. The Institute of Metals, 1990.
- [105] M. Cristofani, M. Martelli. *L'oro degli etruschi*. De Agostini, Ist. Geografico, 1983.
- [106] A. Ramage, P. Craddock. *King Croesus' gold: excavations at Sardis and the history of gold refining*. Harvard University Art Museums, in association with the British Museum Press, 2000.
- [107] W. A. Oddy. *Aspects of Early Metallurgy*, volume 17. British Museum, 1980.
- [108] C. Eluere. A gold connection between the etruscans and early celts?. *Gold Bulletin*, 22:48–55, 1989.
- [109] M. Cristofani, M. Martelli. *L'Oro degli Etruschi*. Istituto Geografico De Agostini, 1983.
- [110] H. Yilmaz. Ovacik gold deposit: an example of Quartz-Adularia-Type gold mineralization in Turkey. *Economic Geology*, 97:1829–1839, 2002.
- [111] M. Uda, G. Demortier, I. Nakai. *X-rays for Archaeology*. Springer-Verlag New York Inc., 2005.
- [112] M.S. Tite, P. Manti, A.J. Shortland. A technological study of ancient faience from Egypt. *J. of Archaeol. Sci.*, 34(10):1568 – 1583, 2007.
- [113] H. Liang, M. Sax, D. Saunders, M. Tite. Optical Coherence Tomography for the non-invasive investigation of the microstructure

BIBLIOGRAFÍA

- of ancient Egyptian faience. *J. of Archaeol. Sci.*, 39(12):3683 – 3690, 2012.
- [114] D. Ferro, V. Virgili, A. Carraro, E. Formigli, L. Costantini. A multi-analytical approach for the identification of technological processes in ancient jewellery. *ArcheoSciences, revue d'archeometrie*, 33:351–357, 2009.
- [115] O. Bobin, H. Guegan. A new approach to the authentication of gold-work using combined scanning electron microscopy and external-beam pxe. *ArcheoSciences, revue d'archeometrie*, 33:341–347, 2009.
- [116] A. Rastrelli, M. Miccio, L.G. Troalen, M. Martínón-Torres, M.F. Guerra, S. Siano, A. Sumbera, M.L. Vitobello. Modern and ancient gold jewellery attributed to the etruscans: a science-based study. *ArcheoSciences, revue d'archeometrie*, 33:357–364, 2009.